Zur Kenntnis der Dihalogenverbindungen der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Erich Danziger.

Donnerstag, den 10. April 1913, mittags 12½ Uhr

im Musiksaale der Universität:

Vortrag

„Die chemische Natur der Gerb- und Eiweißstoffe“

und

Promotion.

Breslau 1913.

Druck von Th. Schatzky G. m. b. H., Neue Graupenstrasse 5.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. Biltz.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1913.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0078

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau in der Zeit vom Winter-Semester 1911/12 bis Winter-Semester 1912/13 ausgeführt, auf Anregung und unter Leitung des

Herrn Prof. Dr. **von Braun.**

Für die stete Förderung meines Studiums spreche ich meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

Die nachfolgende Arbeit besteht aus drei Teilen. Der erste hat zum Gegenstand die Synthese von Verbindungen der Nono- und Undekamethylenreihe, der zweite Teil die Darstellung des Pimelinaldehyds aus Dijodheptan; im dritten Teil sind einige Untersuchungen zusammengefaßt, die ich im Anschluß an meine vorangegangenen Versuche mit Dihalogenverbindungen ausgeführt habe.

I. Teil.

Synthese von Verbindungen der Nono- und Undekamethylen-Reihe.

In der langen Reihe der Dihalogenverbindungen mit unverzweigter Kette, $Hal(CH_2)_xHal$, die im Laufe der letzten Jahre von J. v. Braun dargestellt wurden, waren die Verbindungen der Nono- und Undekamethylenreihe noch unbekannt. Diese Lücke auszufüllen, war das Ziel meiner ersten Versuche.

Schon lange bekannt und leicht darstellbar waren die beiden niedrigsten Glieder, das Aethylen- und Trimethylenbromid; ihnen folgten dann einige höhere Dihalogenverbindungen, die auf verschiedenen Wegen aus Diaminen gewonnen wurden. So haben Gustavson und Demjanoff[1]) das Dibrompentan, $Br(CH_2)_5Br$, aus dem Cadaverin — das aus Glutarsäurenitril, $CN(CH_2)_3CN$, durch Reduktion zugänglich war — darzustellen versucht. Sie setzten salzsaures Cadaverin mit Silbernitrit um (die bekannte Umsetzung von primären Aminen mit salpetriger Säure) und behandelten das erhaltene Glykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure.

Dadurch erhielten sie ein Dibrompentan, das wohl die richtige analytische Zusammensetzung zeigte, aber noch isomere Verbindungen enthielt, die dank der umlagernden Wirkung der salpetrigen Säure entstanden waren.

In der Folgezeit stellte Solonina[2]) aus höheren Diaminen auf ähnliche Weise Dichloride dar. So ge-

---

[1]) Journ. pr. Ch. [2] 39, 542 [1889].

[2]) C. 1899, I, 25.

wann er aus Azelainsäure bezw. dem Azelainsäureamid durch Hofmann'schen Abbau mit Bromlauge, das Heptamethylendiamin [1]),

$$H_2N \cdot CO(CH_2)_7\, CONH_2 \longrightarrow H_2N(CH_2)_7\, NH_2$$

und aus diesem das entsprechende Dichlorid, $Cl(CH_2)_7\, Cl$. Durch Wasserabspaltung hinwiederum aus dem Azelainsäureamid erhielt er das Nitril und durch Reduktion das Amin der Nonomethylenreihe.

$$H_2N.CO(CH_2)_7CONH_2 \longrightarrow NC(CH_2)_7CN \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2N \cdot CH_2(CH_2)_7\, CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow Cl(CH_2)_9\, Cl.$$

Er führte nun den Ersatz der Amingruppen durch direkte Behandlung der Diamine mit dem Chlorid der salpetrigen Säure (NOCl) aus und vermied so die immerhin ziemlich unangenehme Isolierung der wasserlöslichen Glykole. Aber auch bei dieser Reaktion trat häufig Umlagerung in mehr oder minder großem Maße ein, und die isomeren Verbindungen mußten durch sorgsame Fraktionierung getrennt werden. In ähnlicher Weise wie diese Dichloride hat Solonina auch die Dihalogenverbindungen der Hexa- und Oktomethylenreihe erhalten.

Die Halogenverbindungen der Hexamethylenreihe stellten dann Solonina [2]) und Perkin [3]) aus den Trimethylenverbindungen mittels der Würtz'schen Reaktion dar. Sie gingen aus vom Trimethylenchlorobromid, $Cl(CH_2)_3Br$, ersetzten das Brom durch den Phenolrest und ließen Natrium auf das Phenoxy-Trimethylenchlorid einwirken. In allerdings sehr geringer Ausbeute erhielten sie das Diphenoxyhexan, während andere gesättigte und ungesättigte Produkte überwogen:

$$2\, C_6H_5O(CH_2)_3Cl + 2\, Na = C_6H_5O(CH_2)_6OC_6H_5 + 2\, NaCl$$

$$2\, C_6H_5O(CH_2)_3Cl + 2\, Na = C_6H_5OCH_2CH{:}CH_2 + C_6H_5OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\, NaCl$$

---

[1]) C, 1897, II, 848.
[2]) B. 26, 2988 [1893].
[3]) Haworth und Perkin, Soc. 65, 597 [1894].

Mit besserem Resultate gelang Hamonet[1]) dieselbe Würtz'sche Reaktion, als er statt des Chlorides das entsprechende Jodid: $C_5H_5O(CH_2)_3J$, bzw. $C_5H_{11}O(CH_2)_3J$ anwandte.

Ihm glückte bald darauf die Darstellung der Verbindungen der Butan- und Pentanreihe[2]) mit Hilfe der von ihm in die Chemie eingeführten chlorhaltigen Aether, des Chlormethyläthers, $ClCH_2OCH_3$, und des Chlormethylamyläthers, $ClCH_2OC_5H_{11}$, sehr reaktionsfähiger Verbindungen, die sich namentlich leicht mit Grignardschen Lösungen umsetzen, unter Bildung von höheren Aethern.

$$RMgJ + ClCH_2OCH_3 \longrightarrow RCH_2OCH_3 + MgJCl$$

Im Trimethylenbromid maskierte er das eine Bromatom durch den Amylrest und setzte das Amyloxytrimethylenbromid $C_5H_{11}O(CH_2)_3Br$ mit Magnesium und Chlormethylamyläther um. Aus dem so erhaltenen Diäther des Tetramethylenglykols $C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11}$ konnte er durch energische Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren die Dihalogenverbindungen der Butanreihe gewinnen; durch kürzere Einwirkung dieser Säuren aber gelang es ihm, nur einen Aetherrest gegen Halogen zu ersetzen, die andere Amyloxygruppe dagegen im Molekül zu erhalten. Indem er auf diese Verbindung $C_5H_{11}O(CH_2)_4Br$ wieder Mg. und Chlormethyläther einwirken ließ, kam er zum Pentamethylendiamyläther, $C_5H_{11}O(CH_2)_5OC_5H_{11}$ und dann weiter zum Dibrompentan.

Auf ganz anderem Wege drang fast gleichzeitig J. v. Braun in das Gebiet der Dihalogenverbindungen ein. Die Grundlage seines Verfahrens bildete die Spaltung von Amid- und Imid-Chloriden bei höherer Temperatur.

Schmilzt man die Benzoylverbindung einer primären oder sekundären Base mit Halogenphosphor zusammen,

---

[1]) C. r. 136, 96, 244 [1903].
[2]) Bull [3] 33, 513 [1905].

so wird zunächst unter Bildung von Phosphoroxyhalogenid das Sauerstoffatom der Benzoylgruppe durch 2 Halogenatome ersetzt:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N.COC_6H_5 + PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!NC(Cl_2)C_6H_5 + POCl_3$$

Bei weiterem Erhitzen spaltet dieses sogen. Amidchlorid eines der beiden Radikale mit einem Halogenatom zusammen ab und bildet ein Imidchlorid.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N.C(Cl)_2C_6H_5 \longrightarrow R_1N{=}C(Cl)C_6H_5 + R_2Cl$$

Das mit dem Halogenatom austretende Radikal ist immer das am leichtesten bewegliche, bei Benzoylverbindungen primärer Basen, $R.NH.COC_6H_5$, das Wasserstoffatom:

$$RNHC(Cl)_2C_6H_5 \longrightarrow RN{=}C(Cl)C_6H_5 + HCl.$$

Läßt man auf das Imidchlorid jetzt Wasser einwirken, so reagiert es in folgender Weise:

$$R\text{-}N{=}C(Cl)C_6H_5 + H_2O = R\text{-}NH.COC_6H_5 + HCl,$$

also bei primären Basen wird die Ausgangssubstanz zurückgebildet.

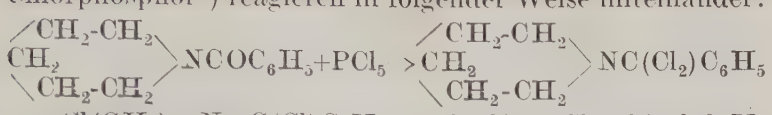
Erhitzt man aber das Imidchlorid länger, so läßt sich der Zerfall noch weiter treiben: das Halogen des Imidchlorides tritt mit dem zweiten Radikal ebenfalls aus dem Molekül heraus, und der Stickstoff bindet sich vollständig mit dem Carbonylkohlenstoff. Es entsteht also ein zweites Halogenalkyl und Benzonitril:

$$R\text{-}N{=}C(Cl)C_6H_5 \longrightarrow RCl + N \equiv C.C_6H_5$$

Die erste Reaktion tritt hauptsächlich ein bei kurzem Erwärmen bis zum Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, die zweite Reaktion bei Destillation der Umsetzungsprodukte unter gewöhnlichem Druck, bei hochmolekularen Stoffen auch schon im Vakuum.

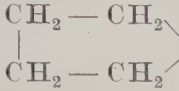
Die Imidchloridspaltung verläuft nun in ganz analoger Weise auch bei Benzoylverbindungen zyklischer Basen. Piperidin, bezw. seine Benzoylverbindung, und

Chlorphosphor[1]) reagieren in folgender Weise miteinander:

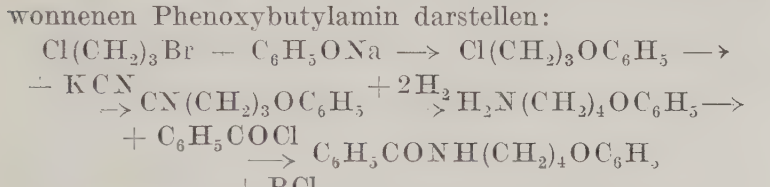


Genau so, nur viel leichter, reagiert Bromphosphor[2]) und gibt Dibrompentan.

Die Benzoylverbindung des Pyrrolidins

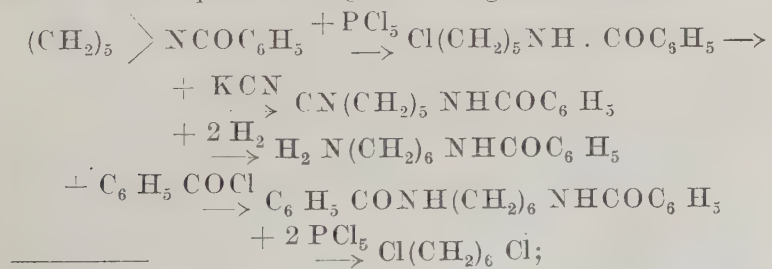


gibt ebenso Dichlor- bezw. Dibrombutan, $Cl(CH_2)_4Cl$ $Br(CH_2)_4$ Br. Bequemer aber in Anbetracht der Schwer zugänglichkeit des Pyrrolidins konnte J. v. Braun[3]) diese Butanderivate aus dem schon von Gabriel[4]) gewonnenen Phenoxybutylamin darstellen:



Behandelt man Phenoxybutylchlorid mit Salzsäure, so erhält man Dichlorbutan, behandelt man es nacheinander mit Jodnatrium und Jodwasserstoff, so gelangt man zum Dijodbutan.

Die Hexamethylenverbindungen baute v. Braun dann vom Piperidin ausgehend folgendermaßen auf:



---

[1]) B. 37, 2915 [1904].
[2]) B. 37, 3210 [1904].
[3]) B. 39, 4119, 4357 [1906].
[4]) B. 24, 3231 [1891].

wobei also festgestellt wurde, daß auch ein Bis-Imidchlorid der normalen Spaltung unterworfen werden kann.

Diese Chloride der 4-, 5- und 6-Reihe bildeten dann die Grundlage, um die Okto-, Deka- und Dodeka-Methylenreihen[1]) aufzubauen. Nach Maskierung des einen Halogenatomes durch die Phenolgruppe und Austausch des Chlors gegen Jod wurden die beiden Reste durch die Würtz'sche Reaktion miteinander gekuppelt, und so die Diphenoxyverbindungen $C_6H_5O(CH_2)_8OC_6H_5$, $C_6H_5O(CH_2)_{10}OC_6H_5$ und $C_6H_5O(CH_2)_{12}OC_6H_5$ erhalten, die die entsprechenden Dijodide $J(CH_2)_8J$, $J(CH_2)_{10}J$, und $J(CH_2)_{12}J$ lieferten.

Die Heptamethylenverbindungen[2]) endlich erhielt v. Braun von Dibrompentan auf dem Wege über das Pimelinsäurenitril und das Diamidoheptan.

Meine Aufgabe war es nun, wie schon eingangs erwähnt, die fehlenden Glieder der Nono- und Undekamethylenreihe herzustellen.

Als Ausgangsmaterial dazu kam, da ein Nonomethylenimin nicht bekannt ist, nur Piperidin in Frage, das mir die Firma E. Merck, Darmstadt, in größerer Menge liebenswürdiger Weise überließ.

Aus diesem mußte das Dibrompentan in der oben angedeuteten Weise gewonnen und dann systematisch die Kette verlängert werden.

Solcher Aufbaumethoden sind im wesentlichen drei verschiedene bekannt.

Die kürzeste ist die Grignard'sche. Man führt das Halogenalkyl in die Magnesiumverbindung über und kondensiert diese mit Formaldehyd oder einem gechlorten Aether; dabei gelangt man direkt zum nächst höheren Alkohol bezw. Aether.

Die Anwendung der gechlorten Aether nach Hamonet-Dionneau bietet im Gebiete der Dihalogenverbindungen besondere Vorteile deshalb, weil die entstehenden Verbindungen in Wasser unlöslich sind und

---

[1]) B. 42, 4541 [1909].

[2]) B. 38, 2340 [1905]; B. 39, 2018 [1906].

daher bequem isoliert werden können, während die Glykole, die mit Formaldehyd entstehen, sich in Wasser leicht lösen und nur mit Verlusten aus der Reaktionsmasse herausgearbeitet werden können. Die Umsetzung der Dihalogenverbindungen mit Magnesium tritt nun aber nur zu einem Teile in der gewünschten Richtung ein; es entstehen außerdem durch synthetische Wirkung des Mg, wie v. Braun[1]) beim Dibrompentan und Dibromneptan nachgewiesen hat, höhermolekulare Verbindungen:

$$Br(CH_2)_5\,Br + 2\,Mg \longrightarrow BrMg\,(CH_2)_5\,Mg\,Br$$
$$2\,Br(CH_2)_5\,Br + 3\,Mg \longrightarrow Br\,Mg\,(CH_2)_{10}\,Mg\,Br + Mg\,Br_2$$
$$3\,Br(CH_2)_5\,Br + 4\,Mg \longrightarrow Br\,Mg\,(CH_2)_{15}\,Mg\,Br + 2\,Mg\,Br$$

u. s. w.

Diese höheren Magnesiumverbindungen reagieren ihrerseits wieder mit Chlormethyläther und bilden die entsprechenden Aether: $CH_3O\,(CH_2)_{12}\,OCH_3$, $CH_3O\,(CH_2)_{17}\,OCH_3$ u. s. w.

Der niedrigste Aether ließ sich immer rein gewinnen, auf die höheren aber mußte meistens verzichtet werden; nur aus dem Aether der Dodekamethylenreihe ließ sich, in sehr geringer Ausbeute, eine reine Dihalogenverbindung darstellen.

Einen zweiten Weg zur Verlängerung der Kohlenstoffkette hat Bouveault ausgearbeitet. Er geht aus von einem Alkyljodid, RJ, kondensiert es mit Cyankalium, verseift das Nitril zur Säure, RCOOH, esterifiziert diese und reduziert den Ester zum Alkohol:

$$RJ \longrightarrow RCN \longrightarrow RCOOH \longrightarrow RCO_2C_2H_5$$
$$\longrightarrow RCH_2\,OH \longrightarrow RCH_2\,J$$

Auf die Dihalogenverbindungen angewandt, würde diese Methode, wie ersichtlich, zu den Glykolen führen, ist auch schon benutzt worden, um von der Sebazinsäure zum Dekamethylenglykol[2]) zu gelangen.

Eine dritte Methode ist von J. v. Braun angegeben worden. Der erste Schritt ist bei ihm derselbe wie bei

---

[1]) v. Braun und Sobecky, B. 44, 1918 [1911].

[2]) Franke und Hankam, M. 31, 177 [1910].

Bouveault: Das Jodid oder Bromid wird mit Cyankalium zum Nitril der Säure der nächsthöheren Reihe kondensiert. Das Nitril wird nun aber zur Base reduziert und deren Benzoylverbindung mit Chlorphosphor oder Bromphosphor behandelt, wobei die Halogenverbindung derselben Reihe entsteht:

$$RJ \longrightarrow RCN \longrightarrow RCH_2NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCH_2NHCOC_6H_5 \longrightarrow RCH_2Cl$$

Umlagerungen, wie sie bei Anwendung von salpetriger Säure stattfinden, sind bei dieser Arbeitsweise noch nicht beobachtet worden; der recht energische Eingriff in das Molekül geht ohne Aenderung des Kohlenstoffgerüstes vor sich. Im Falle der Undekamethylenverbindungen konnte das wieder bewiesen werden durch Ueberführung derselben in die Brassylsäure $COOH(CH_2)_{11}COOH$, von der wir bestimmt wissen, daß ihr Kettengerüst unverzweigt ist.[1])

Von diesen drei Verfahren ist das Bouveault'sche von mir nicht angewendet worden und nur die v. Braunsche und die Hamonet-Dionneau'sche Methode (vergleichend) benutzt worden. Das v. Braun'sche Verfahren hat den Vorzug, daß man direkt das Rohprodukt der Destillation, wie man es bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Piperidin erhält, ein Gemisch von Dibrompentan und Benzonitril, benutzen kann, um die Heptanreihe und dann ebenso die Nonanreihe aufzubauen, während man zur Umsetzung mit Magnesium natürlich nur reines Ausgangsmaterial verwenden kann. Der Weg nach Dionneau ist kürzer, liefert andererseits aber etwas schlechtere Ausbeuten als der erstgenannte. Während der Aufstieg zur nächsthöheren Reihe nach der v. Braun'schen Methode eine Ausbeute von 45—50% ergibt, betrug die mit der anderen Methode erzielte Ausbeute nur ca. 40%.

[1]) Vgl. Haussknecht, A. 143, 45 [1867]; Fileti und Ponzio, Journ. pr. Ch. 48, 331 [1893]; Grossmann, B. 26, 644 [1893]; Spieckermann, B. 29, 811 [1896]; G. Komppa, C., 1899, II, 1016; F. Krafft und Seldis, B. 33, 3575 [1900]; G. Ponzio, C. 1904, II, 693.

Experimenteller Teil.

Den Ausgangspunkt für die Synthesen in der Nonomethylenreihe bildete das 1.7 Dibromheptan, das aus Dibrompentan sowohl nach J. v. Braun[1]), als auch nach Hamonet-Dionneau[2]) gewonnen wurde. Die Ausbeute betrug nach der ersten Methode 47%, nach der anderen nur 41%.

Azelainsäurenitril. $CN.(CH_2)_7.CN$

Man kocht Dibrompentan mit 5—6 Mol. Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung 8—10 Stunden am Rückflußkühler, bläst den Alkohol und etwa noch nicht umgesetztes Dibromheptan mit Wasserdampf ab, nimmt das zurückbleibende Oel in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung einige Male mit Wasser und trocknet sie schließlich mit geschmolzenem Kaliumkarbonat. Nach dem Abdampfen des Aethers wird das Azelainsäurenitril im Vakuum fraktioniert. Unter 11 mm Druck siedet es konstant ohne Vorlauf bei 183 °. Ausbeute nahezu 80%.

0,1026 g Sbst.: 0,2701 g CO_2 0,0922 g H_2O

$C_9H_{14}N_2$ Ber.: C 71,94 H 9,40

Gef.: 71,80 10,06

Das Azelainsäurenitril, das bereits im Jahre 1897 von Solonina[3]) durch wiederholte Destillation des Umsetzungsproduktes von Azelainsäureamid und Chlorphosphor erhalten worden ist (Siedep. 195—196° bei 19—20 mm), ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem Nitrilgeruch, die auch beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest wird.

1.9-Nonomethylendiamin $NH_2.(CH_2)_9.NH_2$

Zur Darstellung des 1.9-Nonomethylendiamins reduziert man das Azelainsäurenitril in siedender alkoholischer

[1]) B. 39, 2018 [1906].
[2]) Bull [4] 7, 327.
[3]) C. 1897, II, 848.

Lösung mit der dreifachen Gewichtsmenge metallischen Natriums. — Man kann bei der Reduktion eines Nitrils zum Amin das Natrium in großen Stücken zu der alkoholischen Lösung zugeben und auf diese Weise größere Mengen Nitril (bis 200 gr) in einer Portion reduzieren, ohne Einbuße an der Ausbeute zu erleiden, während man bei dem umgekehrten Verfahren (nach Ladenburg) nur 40—50 gr Natrium auf einmal verwenden kann. — Wenn die Reaktion beendet ist, treibt man den Alkohol mit Wasserdampf über und läßt den Rückstand erkalten, wobei sich das Diamin als feste Kruste, die auf der alkalischen Lauge schwimmt, abscheidet. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat hinterläßt beim Eindampfen nur Ammoniumchlorid, dagegen keine nennenswerte Menge von Diaminsalz. Das Nonomethylendiamin hat gleichfalls schon Solonina[1]) dargestellt und in reinem Zustande isoliert. Ich habe daher auf die etwas mühsame Reindarstellung des Diamins verzichtet und es sogleich in das zur Darstellung des Dichlornonans benötigte

1.9-Dibenzamino-nonan,
$C_6H_5CO.NH.(CH_2)_9.NH.COC_6H_5$,

übergeführt. Dazu stumpft man die stark alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure soweit ab, daß etwas mehr als die nötige Menge freies Alkali übrig bleibt, fügt Wasser hinzu, bis das Diamin in Lösung gegangen ist, und entfernt geringe Verunreinigungen durch Ausäthern mit alkoholfreiem Aether. Den in der Flüssigkeit gelösten Aether vertreibt man durch einen Luftstrom und schüttelt mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Kühlung durch. Man erhält die Benzoylverbindung als weißen, gut filtrierbaren, Niederschlag in einer Ausbeute von 89% (auf das Nitril bezogen). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt sie bei 121°. (Nach Solonina 118,5°).

---

[1]) loc. cit.

1.9-Dichlor-nonan $Cl(CH_2)_9 Cl$

Wie in der Einleitung erwähnt, hat Solonina[1]) beim Nonomethylendiamin versucht, mit Hilfe von Nitrosylchlorid die Amingruppen durch Chlor zu ersetzen. Wie bei den niederen Homologen hat er auch hier ein Gemisch von Umsetzungsprodukten erhalten, aus denen er nur auf Umwegen in schlechter Ausbeute das normale Dichlornonan isolieren konnte, dessen Siedepunkt unter normalem Druck er bei 258—262° (unter teilweiser Zersetzung) fand.

Nach dem v. Braun'schen Verfahren erhitzt man Dibenzoylnonomethylendiamin mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem schräg gestellten, mit Rückflußkühler versehenen Destillierkolben mit freier Flamme. Nach dem Schmelzen der Benzoylverbindung findet eine lebhafte Umsetzung unter massenhaftem Entweichen von HCl statt. Man erhitzt nun vorsichtig weiter, bis aller Chlorphosphor in Lösung gegangen ist, wobei die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annimmt. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, destilliert man zunächst bei gewöhnlichem Druck die Hauptmenge des Phosphoroxychlorides ab, bis die Temperatur der Dämpfe etwa 140° erreicht, und destilliert dann im Vakuum weiter. Während die Temperatur allmählich bis 200° steigt, geht ein fast farbloses Destillat über, das im wesentlichen aus Dichlornonan und Benzonitril besteht.

Man unterbricht die Destillation, wenn das Uebergehende sich stark braun zu färben beginnt; dann ist reichlich $^3/_4$ des ursprünglichen Kolbeninhalts übergegangen, und es bleibt ein stark verharzter, dunkel gefärbter Rückstand zurück, aus dem sich reine Produkte auf keine Weise gewinnen ließen. Wie in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist, besteht der Rückstand wohl neben phosphorhaltiger organischer Substanz aus nicht umgesetzter Benzoylverbindung.

Das Destillat wird zur Zersetzung des Phosphoroxychlorides in kaltes Wasser gegossen, die Mischung

[1]) C. 1899, I, 25.

ein wenig auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt, und das nicht Gelöste in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Destillation des Gemisches von Dichlorid und Benzonitril ist eine Trennung der beiden Komponenten nicht zu erreichen. Das Ganze destilliert im Vakuum ziemlich kontinuierlich von 80—140 ° über (10 mm), im Kolben bleibt nur ein kleiner Rückstand, der beim Erkalten fest wird und aus dem die unten beschriebene Benzoylverbindung des 9-Chlornonylamins rein gewonnen werden kann.

Aus dem Destillat kann das Benzonitril außer durch Verseifung auch mit Hilfe der sogenannten Pinner'schen Reaktion, und zwar bequemer entfernt werden.

Pinner hat beobachtet, daß Nitrile Alkohol und Salzsäure leicht anlagern unter Bildung der salzsauren Salze der Imidoäther:

$$RC{:}N + C_2H_5OH + HCl = RC.(OC_2H_5){:}NH.HCl.$$

Die salzsauren Salze sind in Aether unlöslich und können also damit quantitativ ausgefällt werden. Beim Benzonitril geht die Reaktion besonders glatt, ein Ueberschuß von Alkohol oder Salzsäure ist absolut unschädlich.

Man verfährt folgendermaßen:

Man löst das Gemisch von Chlorid und Benzonitril in der berechneten Menge Alkohol — berechnet, als ob aller Stickstoff als Benzonitril übergegangen wäre — und leitet die entsprechende Menge trockenes HClgas unter Kühlung ein. Nach fünftägigem Stehen im Eisschrank setzt man Aether zu und filtriert vom Benzomidoäther ab. (Auch aus Gemischen von Bromiden und Benzonitril kann letzteres mittelst Salzsäure entfernt werden, ohne daß das Brom gegen Chlor partiell ersetzt würde.)

Nach dieser Reinigung erhält man das Dichlornonan als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 17 mm Druck bei 138—139 ° siedet.

0,1966 g Sbst.: 0,2832 g AgCl

$C_9H_{18}Cl_2$ Ber.: Cl 35,99 Gef. 35,64.

Die Ausbeute beträgt rund 60 % der Theorie.

9-Chlornonylamin $NH_2 . (CH_2)_9 . Cl$

Wie oben erwähnt, erwies sich der Rückstand, der bei der Destillation des Dichlornonans und des Benzonitrils zurückblieb, als die Benzoylverbindung des 9. Chlornonylamins:

$$C_6H_5CO . NH . (CH_2)_9Cl$$

Die Entstehung analoger Produkte[1]) wird immer bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Benzoylverbindungen von Diaminen beobachtet und ist durch einseitigen Zerfall der Bis-Imidchloride und Verseifung dieses Zerfallsproduktes durch Wasser zu erklären:

$$C_6H_5 . C(Cl) : N . (CH_2)_9 . N : C(Cl) . C_6H_5 \longrightarrow$$
$$C_6H_5 . C(Cl) : N(CH_2)_9 . Cl + C_6H_5 . CN \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{-H_2O} C_6H_5 CO . NH . (CH_2)_9 Cl$$

Die Ausbeute an diesen einseitig gespaltenen Verbindungen ist fast immer sehr gering, dürfte aber wohl steigen, wenn man in einem höheren Vakuum arbeiten würde. Ich erhielt die Verbindung in einer Ausbeute von 14 %. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt sie bei 75 °.

0,1172 g Sbst.: 0,2937 g CO_2, 0,0924 g H_2O
0,1943 g Sbst.: 0,0995 g AgCl

$C_{16}H_{23}ONCl$.	Ber.:	C 68,17	H 8,59	Cl 12,59
	Gef.:	68,34	8,76	12,67

Durch 5stündiges Erhitzen auf 150 ° mit der vierfachen Menge konz. Salzsäure wird die Verbindung in Benzoesäure und salzsaures Chornonylamin gespalten. Man filtriert von der Benzoesäure ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Dabei erhält man das salzsaure Salz als dunkelgefärbten Syrup, der auch bei längerem Stehen nicht erstarrt. Seine wässerige Lösung gibt mit Platinchlorid das hellgelbe platinchlorwasserstoffsaure Salz, das auch in heissem Wasser äusserst schwer löslich ist. Nach gutem Aus-

[1]) B. 38, 2340 [1905]; B. 44, 1464 [1911].

waschen wurde es auf Ton gebracht und zeigte dann, nachdem es oberhalb von 170° sich zu schwärzen begann, den Schmelzpunkt 193—195°.

0,1344 g Sbst.: 0,1412 g CO_2, 0,0730 g H_2O
0,1054 g Sbst.: 0,0269 g Pt

$C_{18}H_{42}N_2Cl_8Pt$.	Ber.:	C 28,23	H 5,54	Pt 25,49.
	Gef.:	28,65	6,03	25,52.

1.9-Dimethoxy-nonan $CH_3O.(CH_2)_9.OCH_3$.

Wird 1.7-Dibromheptan mit 2 Atomen Mg umgesetzt und zu der ätherischen Lösung Chlormethyläther tropfenweise zugefügt, so findet eine lebhafte Umsetzung unter Abscheidung eines weißlichen Krystallbreies statt.

$$Br(CH_2)_7.Br \xrightarrow{Mg} BrMg(CH_2)_7.MgBr \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{Cl.CH_2.OCH_3} CH_3O.CH_2.(CH_2)_7.CH_2.OCH_3 + 2\,MgClBr.$$

Um zu vermeiden, dass dieser ziemlich feste Brei zuviel Lösung einschließt, die dann nicht mitreagiert und die Ausbeute stark herabsetzt, empfiehlt es sich, in möglichst verdünnter Lösung zu arbeiten. Am praktischsten hat sich folgendes Verfahren erwiesen:

Man setzt zunächst Mg (20 g) mit Dibromheptan (100 g) in dem 2—3fachen Volumen Aether gelöst um, wobei man die Reaktion meistens durch ein Körnchen Jod einleiten muß. Nachdem die Reaktion in der Kälte zu Ende geführt ist, erwärmt man noch eine Stunde zum gelinden Sieden, gibt dann reichlich die doppelte Menge Aether zu und läßt den Chlormethyläther (80 gr, d. i. etwas mehr als die berechnete Menge) mit dem gleichen Volumen Aether gemischt, zutropfen, wobei man die Temperatur unter 0° hält und dauernd umschüttelt. Dann erwärmt man noch kurze Zeit, zersetzt mit Eis, wäscht die ätherische Lösung mit Soda und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und fraktioniert. Unter 12 mm Druck geht das Dimethoxy-nonan bei 108—125° über, dann steigt die Temperatur rasch und oberhalb 200° treten Zersetzungserscheinungen auf. Der sehr beträcht-

liche Rückstand enthält höhere Aether, die der synthetischen Wirkung des Mg ihre Entstehung verdanken:

$CH_3O . (CH_2)_{16} . OCH_3$, $CH_3O . (CH_2)_{23} . OCH_3$ usw.

Durch sorgsame Destillation der Fraktion 108° bis 125° läßt sich der Nonomethylen-Dimethyläther rein vom Siedepunkt 114—115° (10 mm) darstellen.

0,1326 g Sbst.: 0,3410 g CO_2, 0,1508 gr H_2O.
$C_{11}H_{24}O_2$. Ber.: C 70,14 H 12,86.
Gef.: 70,13 12,64.

Der Aether entsteht in einer Ausbeute von 45—50 % (36—37 g) und stellt eine farblose, nur schwach riechende Flüssigkeit dar.

1.9-Dibromnonan $Br . (CH_2)_9 . Br$.

Durch 6stündiges Erhitzen mit dem vierfachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° geht das Dimethoxynonan in das in der Überschrift genannte Dibromid über. Man äthert den Rohrinhalt aus, wäscht die ätherische Lösung mit Alkali und trocknet mit Chlorcalcium. Bei der Destillation geht das Dibromid nach einem nach Kohlenwasserstoffen riechenden Vorlauf unter 10 mm Druck bei 154—155° als wasserhelle Flüssigkeit über.

Die Ausbeute beträgt 80—83 %.

Solonina, der diese Verbindung ähnlich wie das Dichlornonan erhalten hat, gibt den Siedepunkt 171° bis 173° bei 20—23 mm an.

0,1182 g Sbst.: 0,1546 g AgBr.
$C_9H_{18}Br_2$. Ber.: Br 55,89. Gef.: Br 55,76.

Nonomethylencarbonsäurenitril $CN.(CH_2)_9.CN$, wurde in genau derselben Weise wie das Azelainsäurenitril aus Dibromnonan und Cyankalium dargestellt. Die Fraktionierung des Rohproduktes ergab bei 12 mm Druck einen kleinen, schwach bromhaltigen Vorlauf und eine ganz reine Hauptfraktion bei 195—198°.

0,1019 g Sbst.: 0,2762 g CO_2, 0,0936 g H_2O.
$C_{11}H_{18}N_2$ Ber.: C 74,09 H 10,18.
Gef.: 73,92 10,20.

Das Nitril ist eine leicht bewegliche, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit; die Ausbeute beträgt 85 %.

Nonomethylendicarbonsäure, $CO_2H \cdot (CH_2)_9 \cdot CO_2H$, erhält man durch Verseifen des Nitrils mit dem Doppelten der berechneten Menge KOH, in wässerig alkoholischer Lösung. Nach 5stündigem Erhitzen verdünnt man mit Wasser, filtriert von ungelösten Bestandteilen ab und säuert mit Salzsäure an. Die Nonomethylendicarbonsäure fällt als weißes Pulver aus und kann leicht aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

0,1347 g Sbst.: 0,3010 g CO_2, 0,1132 g H_2O.
$C_{11}H_{20}O_4$ Ber.: C 61,07 H 9,33.
Gef.: 60,94 9,34.

Der Schmelzpunkt 109° der von mir erhaltenen Säure stimmt mit dem Schmelzpunkt 110° der Nonomethylencarbonsäure überein, die Walker und Lumsden[1]) erhielten, als sie an die Undecylensäure vom Schmelzpunkt 51° HBr addierten, diese Säure in die Oxyundecansäure verwandelten und diese zur Dicarbonsäure oxydierten.

$$COOH(CH_2)_8CH = CH_2 \xrightarrow{HBr} COOH(CH_2)_8CH_2 \cdot CH_2Br \xrightarrow{H \cdot OH} COOH(CH_2)_8CH_2 \cdot CH_2OH \xrightarrow{+O} COOH(CH_2)_9COOH.$$

Eine andere Konstitution muß aber die von Shukow und Schestakoff[2]) beschriebene, aus Oxystearinsäure durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Säure besitzen, die bei 124° schmilzt und dieselbe Zusammensetzung aufweist.

1.11-Undekamethylendiamin $NH_2 \cdot (CH_2)_{11} \cdot NH_2$.

Durch Reduktion des eben beschriebenen Nitrils mit Natrium und Alkohol (3 Teile Natrium auf 1 Teil Nitril) erhält man das Diamin, das nach dem Abblasen des Alkohols als Öl zurückbleibt und beim Erkalten erstarrt.

[1]) Soc. 79, 1194 [1901].
[2]) Journ. pr. Ch. [2] 67, 416 [1903].

Da das Undekamethylendiamin ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist, ist es besser, die Reinigung über das salzsaure Salz vorzunehmen. Man neutralisiert also mit konzentrierter Salzsäure, filtriert von den Verunreinigungen ab und dampft zur Trockene ein. Dem Rückstand, der ein Gemenge von Chlornatrium und dem Salze des Diamins ist, entzieht man letzteres durch wiederholtes Ausziehen mit heißem Alkohol. Beim Eindampfen dieser Auszüge bleibt das organische Salz als schwachgelb gefärbte feste Masse zurück und kann aus heißem Alkohol gut umkristallisiert werden, da es in der Kälte nur sehr schwer löslich ist (1 Liter Alkohol löst bei Zimmertemperatur knapp 40 g). Das reine salzsaure Undekamethylendiamin ist schneeweiß und schmilzt bei 254° bis 255°.

0,1119 g Sbst.: 0,2087 g CO_2, 0,1106 g H_2O.
0,1151 g Sbst.: 0,1240 g HgCl.
$C_{11}H_{28}N_2Cl_2$ Ber.: C 50,93 H 10,89 Cl 27,37.
Gef.: 50,87 10,97 27,27.

Die Ausbeute bei der Reduktion beträgt 80 %.

Die Base selbst kann aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali als feste weiße Masse gefällt werden, die begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Schmelzpunkt 58°.

Das gelbe Platinsalz ist in Wasser schwer löslich. Es beginnt sich bei 200° zu schwärzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 221°.

0,0921 g Sbst.: 0,0302 g Pt.
Ber.: Pt 32,72.
Gef.: Pt 32,79.

Die Benzoylverbindung (nach Schotten-Baumann dargestellt) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 112°.

0,2183 g Sbst.: 13,5 ccm N (16°, 747 mm).
$C_{25}H_{36}O_2N_2$ Ber.: N 7,11.
Gef.: N 7,18.

1.11-Dichlorundekan $Cl(CH_2)_{11}Cl$.

Genau wie das Dibenzoylnonomethylendiamin reagiert die Dibenzoylverbindung der 11. Reihe mit Chlorphosphor. Das Destillat, das in der Hauptsache gegen 200° übergeht, kann hier, nach Zerstörung des Phosphoroxychlorides durch Wasser, in Aether aufgenommen und direkt durch Fraktionierung getrennt werden. Von 80—97° geht unter 14 mm Druck das Benzonitril über, dann folgt eine kleine, schon stark chlorhaltige Fraktion bis 150°, und von 150—160° geht das reine Dichlorundekan über. Ein kleiner, im Kolben zurückbleibender Rückstand, der nur schwierig fest wird, stellt das gechlorte Benzamid dar.

Durch nochmalige Fraktionierung der Fraktion 150 bis 160° erhält man das Dichlorundekan rein vom Siedepunkt 156—158° (16 mm):

0,1431 g Sbst.: 0,3066 g CO_2 0,1278 g H_2O
0,1936 g Sbst.: 0,2459 g AgCl.
$C_{11}H_{22}Cl_2$ Ber.: C 58,64 H 9,85 Cl 31,51
Gef.: 58,43 9,92 31,42.

Das Dichlorundekan ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, angenehmen Geruch. Die Ausbeute beträgt 55%, einige Prozente können noch aus dem Vorlauf durch Verseifen des Benzonitrils gewonnen werden.

11-Chlorundecylbenzamid $Cl(CH_2)_{11}.NH.CO.C_6H_5$.

Dieses Produkt entsteht in weit geringerer Menge als der entsprechende Stoff in der 9 Reihe. Das Rohprodukt, das bei der Destillation des Gemisches von Dichlorid und Benzonitril zurückbleibt, ist stark verschmiert und läßt sich nur schwer reinigen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther-Ligroin und verdünntem Alkohol zeigt es den Schmelzpunkt 64—66°:

0,1008 g Sbst.: 0,0470 g AgCl
$C_{18}H_{28}ONCl$ Ber.: Cl 11,47 Gef.: Cl 11,54.

1.11-Undekamethylenbromid $Br.(CH_2)_{11}.Br$ wurde nach dem Hamonet-Dionneau'schen Verfahren bereitet. Dibrommonan, Magnesium und Chlormethyläther reagieren in derselben Weise, wie oben näher beschrieben, miteinander. Es entsteht ein Gemisch von Reaktionsprodukten, und das gesuchte Dimethoxyundekan, $CH_3O.(CH_2)_{11}OCH_3$, ist in der niedersten Fraktion enthalten (100—150°, 12 mm). Die höher siedenden Anteile wurden nicht näher untersucht. Durch wiederholte Destillation der Fraktion 100—150° wird reiner Dimethoxyundekanmethylenäther vom Siedepunkt 128 bis 135° (12 mm) erhalten als farblose, sehr schwach riechende Flüssigkeit:

0,1461 g Sbst.: 0,3844 g CO_2 0,1722 g H_2O
$C_{13}H_{28}O_2$ Ber.: C 72,14 H 13,05
Gef.: 71,76 13,10.

Die Ausbeute an diesem Äther beträgt rund 50 %. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, geht der Äther in das Dibromundekan über, das nach einem beträchtlich niedriger siedendem Vorlauf zwischen 170 und 175° (15 mm) übergeht.

0,2311 g Sbst.: 0,3555 g CO_2 0,1528 g H_2O
0,2016 g Sbst.: 0,2407 g AgBr
$C_{11}H_{22}Br_2$ Ber.: C 42,04 H 7,06 Br 50,90
Gef.: 41,95 7,34 50,81.

Die Ausbeute beträgt nahezu 80 %.

1.11-Dijodundekan, $J.(CH_2)_{11}J$,

wurde aus dem vorher beschriebenen Chlorid durch Umsetzung mit dem Doppelten der berechneten Menge Jodnatrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Nach einem geringen chlorhaltigen Vorlauf siedet das Dijodundekan fast ohne Zersetzung unter 15 mm Druck bei 200—208°:

0,1649 g Sbst.: 0,1919 g AgJ
$C_{11}H_{22}J_2$ Ber.: J 62,21 Gef.: J 62,90.

Diese Umsetzung ist insofern bemerkenswert, als die niederen Dichloride sich nicht direkt mit Jodnatrium in die Dijodide überführen lassen und man daher gezwungen ist, den Umweg über die Diphenoxy-Verbindungen zu nehmen:

$$Cl(CH_2)_xCl \longrightarrow C_6H_5O(CH_2)_xOC_6H_5 \longrightarrow J(CH_2)_xJ.$$

Mit Natriumphenolat in alkoholischer Lösung geht das Dijodid leicht in den Undekamethylen-Glykol-Diphenyläther, $C_6H_5O.(CH_2)_{11}.OC_6H_5$, über, der durch Zusatz von Wasser als Öl ausfällt, jedoch schnell erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt er bei 52°:

0,1075 g Sbst.: 0,3188 g CO_2 0,0945 g H_2O

$C_{23}H_{32}O_2$ Ber.: C 81,13 H 9,47

Gef.: 80,88 9,77.

Undekamethylensäure-Nitril, $CN.(CH_2)_{11}.CN$.

Dibromundekan (nach Dionneau gewonnen) sowohl, wie auch Dijodundekan (nach dem v. Braun'schen Verfahren dargestellt) geben mit Cyankalium beide dasselbe Nitril, das bei 210—215° (16 mm) übergeht:

0,1319 g Sbst.: 0,3644 g CO_2 0,1307 g H_2O

$C_{13}H_{22}N_2$ Ber.: C 75,65 H 10,76

Gef.: 75,35 11,01.

Durch Verseifung mit alkoholisch-wässerigem Kaliumhydroxyd oder mit konzentrierter Salzsäure (im Rohr bei 120°) entsteht aus beiden Produkten dieselbe Säure, die Undekamethylendicarbonsäure (Brassylsäure), $COOH(CH)_2)_{11}COOH$, die in Wasser sehr schwer löslich ist und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin und aus Wasser konstant bei 112° schmilzt, in Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt der aus Benenolsäure erhaltenen Brassylsäure:

0,1146 g Sbst.: 0,2670 g CO_2 0,1049 g H_2O

$C_{13}H_{24}O_4$ Ber.: C 63,88 H 9,91

Gef.: 63,54 10,17

Das Amid, das noch zur Kontrolle hergestellt wurde, indem molekulare Mengen von Brassylsäure und Chlor-

phosphor zur klaren Schmelze erhitzt wurden und das Reaktionsprodukt in eiskaltes konzentriertes Ammoniak unter Umrühren getropft wurde, zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 176° (Brassylsäureamid 177°):

0,1087 g Sbst.: 11,0 ccm N (19°,753 mm)
$C_{13}H_{26}O_2N_2$ Ber.: N 11,57
Gef.: N 11,72.

—

Anhang.

1.12-Dibromdodekan. $Br.(CH_2)_{12}Br$.

Bei der Einwirkung von Mg und Chlormethyläther auf Dibrompentan konnte, nachdem die Hauptmenge bei 12 mm zwischen 80 und 120° übergegangen war, noch eine höher siedende Fraktion von 140—200° aufgefangen werden, die etwas gelblich gefärbt war und an Gewicht reichlich $^1/_3$ der ersten Fraktion betrug. Trotz wiederholter langsamer Fraktionierung konnte daraus ein einheitlich siedendes Produkt nicht isoliert werden. Die einzelnen Fraktionen waren immer schwach halogenhaltig und lieferten Analysenzahlen, die von den für Dimethoxydodekan berechneten Werten stark abwichen. So wurde auf die Isolierung des Äthers verzichtet und das Rohprodukt mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr erhitzt. Bei der Fraktionierung des ausgeätherten Rohrinhaltes ging dann nach einem Vorlauf von 140—160°, der noch Dibromheptan darstellt, die Hauptmenge zwischen 180 und 190° über (12 mm) unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Dieses Produkt, von dem aus 100 g Dibrompentan 9 g erhalten wurden, ergab bei der Analyse einen starken Mindergehalt an Brom (auf Dibromdodekan berechnet). Nach längerem Stehen schied sich daraus eine weiße Kristallmasse ab, die schließlich auf Ton abgepreßt

wurde. Diese Kristalle stellen das reine Dibromdodekan dar und schmelzen bei 36—37°.

0,1258 g Sbst.: 0,1436 g AgBr
$C_{12}H_{24}Br_2$ Ber.: Br 48,73 Gef.: Br 48,58.

Zur Kontrolle wurde das Diphenolat durch Kochen des Dibromdodekans mit Natriumphenolat in alkoholischer Lösung dargestellt, das übereinstimmend mit dem von J. v. Braun[1]) aus Phenoxyjodhexan und Natrium gewonnene Produkt bei 86° schmilzt:

0,1452 g Sbst.: 0,4316 g CO_2 0,1279 g H_2O
$C_{24}H_{34}O_2$ Ber.: C 81,29 H 9,67
Gef.: 81,06 9,79.

Die Ausbeute an diesem reinen Dibromdodekan betrug 2 g, d. h. 3 % des angewandten Dibrompentans. Analog werden wohl die Verhältnisse bei den höheren Homologen liegen, sodaß man bei dem Dionneau'schen Verfahren am besten auf die Isolierung der höheren Kondensationsprodukte verzichtet.

[1]) B. 42, 4552 [1909].

II. Teil.

Synthese des Pimelinaldehyds.

In den letzten Jahren hat J. v. Braun gezeigt, daß sich das bekannte Verfahren von Viktor Meyer zur Darstellung von Nitroverbindungen der Fettreihe aus Jodalkyl und Silbernitrit in weit größerem Umfange anwenden läßt, als früher vermutet wurde. Die bei dieser Umsetzung entstehenden beiden Isomeren: RONO und RNO_2 lassen sich ganz allgemein gut trennen, da die Nitroverbindungen auch in recht hohen Gliedern die Eigenschaft, unzersetzt zu destillieren, beibehalten, und die Ausbeute an ihnen durchaus nicht zu Gunsten der Salpetrigsäure-Ester herabsinkt. Diese letzteren lassen sich übrigens durch Kochen mit Methylalkohol glatt und fast quantitativ in die Alkohole zurückverwandeln:

$$RONO + CH_3OH = ROH + CH_3ONO.$$

Die Alkohole ergeben mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure das Jodid zurück, das man dann wieder mit Silbernitrit umsetzen kann, sodaß man durch Wiederholung dieser Reaktion das Jodid fast ohne Verlust in die Nitroverbindung überführen kann.

Die primären Nitroverbindungen, auf welche v. Braun seine Untersuchung bisher beschränkt hat, zeichnen sich nun — abgesehen von der Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe, welche die Nitrogruppe trägt — dadurch aus, daß sie leicht reduziert werden können. Durch starke Reduktionsmittel entstehen bekanntlich primäre Amine, RNH_2, doch bietet diese Reduktion kein besonderes Interesse, da die Amine viel leichter zugänglich sind. Durch gemäßigtere Reduktion aber gelingt es, die Nitroverbindungen nur bis zu den Oximen zu redu-

zieren, eine Beobachtung, die schon Konowaloff[1]) an einigen Beispielen gemacht hatte, die aber in Vergessenheit geraten war. J. v. Braun zeigte nun, dass auch diese Reduktion der primären Nitroverbindungen zu den Aldoximen allgemein anwendbar ist. Als Reduktionsmittel ist dabei immer mit gutem Erfolge Zinnchlorür benutzt worden, zu dem die Natriumsalze der Nitroverbindungen zugesetzt wurden. Die Reduktion findet dabei nach der Gleichung statt:

$$R . CH : N\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix} + H_2 = R. CH{=}NOH + H_2O.$$

Durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure lassen sich die Oxime leicht in Aldehyd und Hydroxylaminsalz spalten, ja diese Verseifung findet wahrscheinlich schon zum Teil bei der Reduktion der Nitroverbindung statt.

Mit Hilfe dieser Reaktion ist es Herrn Kruber[2]) gelungen, eine Anzahl von Aldehyden der fettaromatischen Reihe darzustellen.

In der rein aliphatischen Reihe dürfte ebenso die Darstellung der Aldehyde keine besonderen Schwierigkeiten bereiten; jedoch sind diese Verbindungen schon nach anderen Verfahren leicht zu erhalten, so dass diese neue Methode dort kein besonderes Interesse bietet.

Anders liegt es bei den Dialdehyden der Fettreihe, von denen zwar bisher schon einige gewonnen worden sind, deren Darstellung aber in den meisten Fällen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

In der Reihe dieser Verbindungen ist das niedrigste Glied, das Glyoxal, CHO . CHO, gut bekannt und leicht durch Oxydation aus Alkohol oder Acetaldehyd zu erhalten. Der nächsthöhere: der Malonaldehyd[3]), $CHO . CH_2 . CHO$, ist zwar schon nachgewiesen, aber noch nicht rein isoliert worden.

---

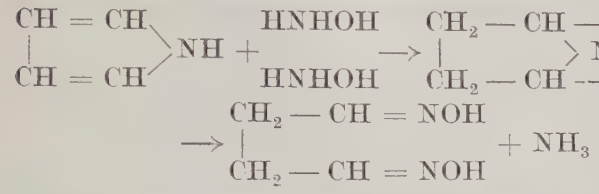
[1]) C. 1899, I, 597.

[2]) Vgl. O. Kruber, Diss. Breslau 1912.

[3]) Vgl. Claisen, B. 36, 3664 [1903]; Harries, A. 374, 319 [1910]; Erdmann, B. 42, 1334 [1909]. H. 74, 179 [1911].

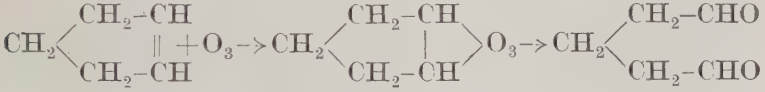
Die folgenden: Succinaldehyd[1]), $CHO(CH_2)_2CHO$, und Glutaraldehyd[2]), $CHO.(CH_2)_3CHO$, sind auf verschiedenen Wegen von Harries gewonnen worden.

Pyrrol reagiert mit Hydroxylamin in der Weise, dass der Ring aufgespalten und unter Ammoniakabspaltung das Dioxim des Succinaldehyds[3]) gebildet wird:



Mit salpetriger Säure entsteht, wie später noch zu besprechen sein wird, der Succinaldehyd selbst.

Den Glutaraldehyd hat Harries durch Anlagerung von Ozon an Cyklopenten und Aufspaltung des Ozonids erhalten.



Auf ähnliche Weise ist er mit dieser Ozonidmethode vom Diallyl $CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH : CH_2$ zum Succinaldehyd gelangt.

Eine Ausdehnung der erstgenannten Methode auf höhere Dialdehyde ist mangels anderer ähnlich wie Pyrrol konstituierter Verbindungen nicht möglich, und höhere Verbindungen vom Typus des Diallyls, $CH_2 : CH(CH_2)_x CH : CH_2$, sind zwar bekannt, aber in grösserer Menge schwer zugänglich, so dass die Ozonidspaltungsmethode, die ja bekanntlich in den Händen von Harries zu den schönsten Resultaten geführt hat, zur Darstellung von Dialdehyden fürs erste wohl nicht in Betracht kommt.

---

[1]) B. 34, 1488 [1901]; 35, 1183 [1902]; 39, 3670 [1906]; A. 343, 360 [1906].

[2]) Harries und Tank, B. 41, 1701 [1908].

[3]) s. auch Ciamician und Dennstedt, B. 17, 533 [1884].

Aldehydsäuren bezw. deren Acetale von der allgemeinen Formel

$$COOH . (CH_2)_x . CH(OC_2H_5)_2$$

hat vor einigen Jahren Wohl[1]) zu diesem Zwecke benutzt. Er unterwirft das Kaliumsalz dieser Säuren der Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes und erhält in guter Ausbeute Diacetale, und aus ihnen sehr glatt die entsprechenden Dialdehyde.

$$2\ CO_2K(CH_2)_2\ CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CH(OC_2H_5)_2 . (CH_2)_2 . CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow CHO(CH_2)_2CHO.$$

Diese Methode, mit der Wohl und Schweitzer den Succin- und Adipinaldehyd hergestellt haben, ist natürlich nur anwendbar zur Darstellung von Dialdehyden mit gerader C-Anzahl und hat eine andere Grenze noch durch die Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials, da die Aldehydsäuren in den höheren Reihen noch unbekannt sind und wahrscheinlich nur schwierig erhalten werden dürften.

Um seine Methode der Reduktion von Nitroverbindungen in der Reihe der Dialdehyde zu prüfen, hat J. v. Braun gemeinsam mit W. Sobecki[2]) schon vor 1½ Jahren eine Reihe Dinitroverbindungen hergestellt und diese zu den Oximen reduziert. Sie haben festgestellt, dass Dijodide vom Dijodbutan aufwärts in sehr glatter Weise mit Silbernitrit reagieren, und dass ausser den Dinitrokörpern, die zu zirka 50—60 % entstehen, die zu erwartenden Isomeren: Die Dinitritverbindungen, $ON . O . (CH_2)_x . O . NO$, und die Nitronitritverbindungen, $ON . O . (CH_2)_x . NO_2$, zu ungefähr gleichen Teilen gebildet werden. Diese letzteren Verbindungen lieferten ihnen durch Reduktion die entsprechenden Oxamine:

$$ONO(CH_2)_x\ NO_2 \longrightarrow HO(CH_2)_x\ NH_2.$$

Vor allem aber kann die Dinitroverbindung durch gemässigte Reduktion in das entsprechende Oxim übergehen.

---

[1]) Wohl und Schweitzer, B. 39, 890 [1906].

[2]) B. 44, 2526 [1911].

J. v. Braun und Sobecki haben so aus den Dinitroverbindungen der Butan-, Pentan- und Dekanreihe ($NO_2 . (CH_2)_4 NO_2$, $NO_2 . (CH_2)_5 . NO_2$ und $NO_2 . (CH_2)_{10} . NO_2$) die Dioxime des Succin-, $NOH : CH(CH_2)_2CH : NOH$, des Glutaraldehyds, $NOH = CH(CH_2)_3 CH = NOH$, und des noch unbekannten Sebazinaldehyds $NOH = CH (CH_2)_8 CH = NOH$ erhalten.

Mir blieb demnach noch übrig, den letzten Schritt zu tun, den Dialdehyd durch Abspaltung der Oximgruppe zu isolieren.

Um gleichzeitig eine Lücke in der schon bekannten Reihe der Dialdehyde auszufüllen, wählte ich zu diesen Versuchen den Pimelinaldehyd, $CHO . (CH_2)_5 . CHO$.

Ich musste also vom Dijodheptan ausgehen, das Dinitroheptan, $NO_2(CH_2)_7NO_2$, darstellen und dieses zum Dioxim, $NOH : CH(CH_2)_5 . CH : NOH$, reduzieren.

Bei der Reaktion mit Silbernitrit entstanden außer dem Dinitrokörper das Dinitrit und das Nitronitritheptan, $ON . O . (CH_2)_7 . O . NO$; $ON . O . (CH_2)_7NO_2$.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Isolierung des Pimelinaldehyds aus dessen Neigung, sich bei Gegenwart von Säuren zu polymerisieren, daneben auch zum Teil durch innere Aldolkondensation unter Wasseraustritt in Tetrahydrobenzaldehyd überzugehen.

$$\begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH_2 - CHO \\ CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 - CHO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \qquad \diagdown\!\!\!\!\diagup CH \\ \diagdown CH_2 - C - CHO + H_2O. \end{array}$$

Außer durch die übliche Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure kann Sauerstoff an die Stelle der Oximgruppe auch dadurch gesetzt werden, dass man salpetrige Säure einwirken lässt. Diese Umsetzung ist zuerst von Claisen und Manasse[1]) beobachtet worden, die z. B. aus Isonitrosokampfer das Kampferchinon darstellten; sie geht unter Stickoxydul-Entwickelung vor sich, ist aber ihrem tatsächlichen Verlauf nach noch ganz undurchsichtig.

---

[1]) B. 21, 2176 [1888]; B 22, 526 [1889].

Sie ist von Harries weiter ausgebaut und dazu benutzt worden, um vom Succindioxim zum Succinaldehyd selber zu gelangen. Diese Reaktion hat sich auch auf das Pimelindioxim übertragen lassen und hat zum Pimelinaldehyd geführt.

Seine Konstitution wird durch den Uebergang in den Tetrahydro-Benzaldehyd sichergestellt, der schon von Wallach[1]) auf ganz anderem Wege erhalten worden ist und dem sicher die obige Konstitutionsformel zukommt.

Was die Eigenschaften des Pimelinaldehyds betrifft, so passt er gut in die Reihe der bekannten Dialdehyde, wie die folgende Tabelle zeigt:

Glyoxal	CHO . CHO	Sdp. 50° (742 mm),
Succinaldehyd	CHO . $(CH_2)_2$. CHO	Sdp. 58° (10 mm),
Glutaraldehyd	CHO . $(CH_2)_3$. CHO	Sdp. 72° (10 mm),
Adipinaldehyd	CHO . $(CH_2)_4$. CHO	Sdp. 92—94° (9 mm),
Pimelinaldehyd	CHO . $(CH_2)_5$. CHO	Sdp. 110—112° (13 mm),
Korkaldehyd[2])	CHO . $(CH_2)_6$. CHO	Sdp. 140—145° (30 mm).

Seinem Charakter nach schließt er sich an das Verhalten des Adipinaldehyds an: er ist relativ haltbar und polymerisiert sich, rein gewonnen, nicht so leicht wie Glyoxal, Succin-, Glutar- und Korkaldehyd, die nach einigen Stunden schon zu glasigen Massen erstarren; andererseits zeigen beide, Adipin- und Pimelinaldehyd, die Neigung, sich bei Gegenwart von Säuren zu polymerisieren und Aldolkondensation einzugehen unter Bildung von Cyklopenten- bezw. Tetrahydro-Benzaldehyd.

---

[1]) A. 347, 337 [1906].
[2]) v. Bayer, B 31, 2106 [1898].

Experimenteller Teil.

Das als Ausgangspunkt dienende 1.7-Heptamethylendijodid, $J(CH_2)_7J$, stellte ich auf zwei verschiedenen Wegen dar; einmal aus 1.7-Dichlorheptan, $Cl(CH_2)_7Cl$, das nach J. v. Braun[1]) aus Dibrompentan gewonnen wurde. Man kocht das Dichlorheptan mit 5—6 Mol Phenolnatrium in alkoholischer Lösung zirka 36 Stunden auf dem Wasserbade, vertreibt den Alkohol durch einen Dampfstrom und filtriert das beim Erkalten der wässerigen Lösung sich fest abscheidende 1.7-Diphenoxyheptan, $C_6H_5O.(CH_2)_7OC_6H_5$, ab. Nach dem Abpressen auf Ton kann es ohne weitere Reinigung durch 6stündiges Erhitzen auf 130° mit dem vierfachen Volumen konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,8—1,9) in das Dijodheptan übergeführt werden.

Durch Extraktion der Tonscherben mit Aether wurde ein dunkelgefärbtes, völlig halogenfreies Oel erhalten, das ungesättigten Charakter zeigte und bei der Destillation unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von Diphenoxyheptan zwischen 140° und 150° (12 mm) siedete. Das schwach gelblich gefärbte Oel bleibt auch in der Kälte flüssig, riecht recht angenehm und erweist sich durch die Analyse als der ungesättigte Phenoxy-heptenyläther, $C_6H_5O(CH_2)_5CH=CH_2$, dessen Entstehung durch HCl-abspaltung aus dem Dichlorheptan zu erklären ist.

$$Cl.(CH_2)_7.Cl + 2\,C_6H_5ONa = C_6H_5O.(CH_2)_5CH=CH_2 + C_6H_5OH + 2\,NaCl.$$

0,1408 g Sbst.: 0,4228 gr CO_2, 0,1220 g H_2O

$C_{13}H_{18}O$ Ber.: C 82,04 H 9,54

Gef.: 81,90 9,63.

Die erhaltene Menge dieses Aethers war ziemlich gering und reichte zur Oxydation zwecks Nachweis der Stellung der doppelten Bindung nicht aus.

---

[1]) B. 38, 2340 [1905].

Denselben ungesättigten Aether hat aber synthetisch J. v. Braun[1]) aus Phenoxybutyljodid, $C_6H_5O(CH_2)_4J$, Magnesium und Allylbromid erhalten und seine Konstitution bewiesen (Sdp. 130—133°, 8 mm).

Der zweite, kürzere Weg (nach Hamonet-Dionneau) zur Darstellung des Dijodheptans führte vom Dibrompentan mit Mg und Chlormethyläther zum Heptamethylendimethyläther und durch Verseifen mit HJ (4stündiges Erhitzen auf 100°) zum Dijodid. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 40—50 % des angewandten Dibrompentans.

Die Umsetzung des Dijodheptans mit Silbernitrit, dessen Menge man so bemißt, daß $1\frac{1}{2}$ Mol auf 1 Atom Jod kommen, ist sehr energisch. Ich habe deshalb als Verdünnungsmittel das 2—3fache Volumen Aether angewandt und nicht mehr als 30 g Dijodheptan in einer Portion verarbeitet. Auch dann noch muß man für gute Kühlung Sorge tragen. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, läßt man unter öfterem Umschütteln noch 24 Stunden stehen und filtriert dann die hellgelb gefärbte überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Silbersalze wiederholt mit Aether aus und kann dann fraktionieren, falls die Flüssigkeit halogenfrei ist. Sollte sie noch Halogen enthaiten, so setzt man unter Hinzufügen von wenig Aether nochmals mit neuem Silbernitrit um und erwärmt nötigenfalls vorsichtig auf dem Wasserbade.

Zur Destillation kann man mehrere Portionen vereinigen.

Die Gesamtmenge verflüchtigt sich unter 10 mm Druck in den Grenzen von 108° bis zirka 200° und hinterläßt nur einen geringen, verharzten Rückstand. Bei nochmaliger Fraktionierung fängt man folgende Fraktionen auf:

1) 108—140°, 2) 140—160°, 3) 160—205°.

Die Fraktion 1) entspricht ihrer Menge nach etwa 15 % des angewandten Dijodids. Sie riecht an der Luft

[1]) B. 45, 1259 [1912].

schon schwach nach salpetriger Säure und zersetzt sich beim Stehen allmählich. Mit Säuren entwickelt sie stürmisch nitrose Gase. Sie besteht im wesentlichen aus der Dinitritverbindung $ONO(CH_2)_7ONO$ und wurde nicht näher untersucht.

Die Fraktion 2) (140—160°) enthält neben etwas beigemengtem Dinitrit das Nitronitritprodukt, $NO_2(CH_2)_7ONO$. Diese Verbindung ist ebenfalls leicht zersetzlich unter Entwickelung von salpetriger Säure. Ihre Analyse ist daher mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden und liefert immer, unter Abspaltung von Stickoxydgas, einen erheblichen Mehrwert von Stickstoff. Ihre Menge entspricht 20—25 % des Dijodids. Durch Reduktion geht sie über in das

7-Oxy-heptyl-amin $OH.(CH_2)_7NH_2$.

Man erwärmt die Nitronitritverbindung mit der doppelt berechneten Menge Zinn und mäßig konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Zu Anfang entweichen massenhaft nitrose Gase und dann geht allmählich die Nitroverbindung in Lösung. Nach Verdünnen mit Wasser filtriert man von ungelösten Teilchen ab, setzt möglichst konz. Natronlauge zu, bis das zuerst abgeschiedene Zinnhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, schüttelt die Flüssigkeit mehrere Male mit Chloroform aus und trocknet den Auszug mit geschmolzener Pottasche. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt das 7-Oxy-heptyl-amin als schwachgefärbte, zähe Flüssigkeit zurück, die begierig Kohlensäure und Wasser aus der Luft anzieht. Sie siedet unter 10 mm Druck nach geringem Vorlauf bei 150—152°.

0,1503 g Sbst.: 0,3519 g CO_2, 0,1693 g H_2O

$C_7H_{17}NO$ Ber.: C 64,05 H 13,07

Gef.: 63,85 12,57.

Das Oxy-heptyl-amin erstarrt auch nach längerem Abkühlen nicht, besitzt den charakteristischen Fischgeruch der Oxybasen und ist äußerst leicht in Wasser löslich. Daher läßt sich seine Isolierung nur aus sehr

stark alkalischer Lösung durchführen; aber auch nach wiederholtem Durchschütteln mit Chloroform bleibt ein großer Teil der Base in der alkalischen Lösung.

Die Benzoyl-Verbindung, die p-Nitrobenzoyl-Verbindung und das Pikrat konnten nur in öliger Form erhalten werden.

Das Platinsalz ist von hellgelber Farbe, in Wasser leicht löslich und nur aus sehr konzentrierten Lösungen als Fällung zu erhalten. Nach dem Abpressen auf Ton schmilzt es unter Zersetzung bei 157°.

0,1310 g Sbst.: 0,0378 g Pt
Ber : Pt 29,02
Gef.: Pt 28,85.

1.7-Dinitroheptan, $NO_2.(CH_2)_7NO_2$.

Die Fraktion 3) (160—205°) geht bei nochmaliger langsamer Fraktionierung nach einem kleinen Vorlauf in den engen Grenzen 198—200° (10 mm) über. Das so gewonnene Dinitroheptan stellt eine schwach gelb gefärbte, angenehm, aber ziemlich schwach riechende Flüssigkeit dar, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0,1712 g Sbst.: 0,2791 g CO_2, 0,1179 g H_2O
0,1165 g Sbst.: 14,4 ccm N (19°, 754 mm)
$C_7H_{14}N_2O_4$ Ber.: C 44,18 H 7,42 N 14,74
Gef.: 44,46 7,65 14,35.

In dem unterhalb 198° siedenden Vorlauf ist auch noch etwas Dinitroverbindung enthalten; sie kann daraus mit Natriumäthylat in Form des in Alkohol sehr schwer löslichen Natriumsalzes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an Dinitroheptan betrug bei verschiedenen Versuchen 55—60 % der Theorie (auf Dijodheptan berechnet).

Versetzt man die alkoholische Lösung der reinen Dinitroverbindung mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, so fällt sofort das Natriumsalz als weiße, sehr voluminöse Masse quantitativ aus, die allmählich eine flockige Beschaffenheit annimmt und sich nach

mehrstündigem Stehen gut filtrieren läßt. Nach gutem Auswaschen mit Alkohol auf Ton gebracht, zeigt das Natriumsalz bei der Analyse einen Mindergehalt von zirka 1 % Na, wie v. Braun und Sobecki[1]) bei den analogen Natriumverbindungen der Tetra-, Penta- und Dekamethylenreihe beobachtet haben. Bei dem Prozeß des Auswaschens werden diese Verbindungen also unter Natriumabgabe in geringem Maße „alkoholysiert".

0,1484 g Sbst.: 0,0858 g Na_2SO_4

$C_7H_{12}N_2O_4Na_2$ Ber.: Na 19,65

Gef.: Na 18,72.

Die wässerige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen, mit Kupfersulfat z. B. einen reingrünen Niederschlag; mit Baryumsalzen erhält man eine weiße Fällung, während mit Calcium nur eine geringe Trübung entsteht.

Das Tetrabromid und die Dinitrolsäure schieden sich ölig ab und zeigten keine Tendenz zum Festwerden.

Bis-azo-verbindung,

$C_6H_5N_2 . CH(NO_2) . (CH_2)_5 . CH(NO_2) . N_2C_6H_5$.

Man setzt zu der Lösung des Natriumsalzes in überschüssiger Natronlauge Diazobenzolsulfatlösung in geringem Ueberschuß zu, filtriert von dem in alkalischer Lösung ausfallenden Harz ab und erhält beim Ansäuern die Bis-azo-Verbindung als flockigen gelbroten Niederschlag. Der Körper läßt sich gut aus Alkohol umkristallisieren und schmilzt dann bei 139°:

0,1246 g Sbst.: 22,4 ccm N (16°, 745 mm)

$C_{19}H_{22}O_4N_6$ Ber.: N 21,1 Gef.: N 20,82.

Dioxim des Pimelinaldehyds

$HON=CH . (CH_2)_5 . CH=NOH$.

5 g Natriumsalz wurden in Wasser gelöst und zu der Lösung von 15 g Zinnchlorür ($SnCl_2 . 2aq$), d. s. 1⅓ der berechneten Menge, in 40 ccm konzentrierter Salzsäure

[1]) loc. cit.

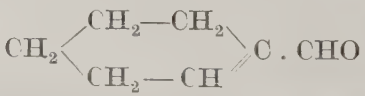
unter Kühlung und dauerndem Umschütteln allmählich zugegeben; die saure Lösung wurde dann sofort mit festem Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert und mehrmals ausgeäthert.

Beim Verdampfen des Aethers, der meistens durch emulgiertes Zinnhydroxyd getrübt ist und deshalb vorher filtriert werden muß, bleibt das Oxim als schwach gelbfärbtes Kristallpulver zurück, das nur wenig nach Amin — durch weitergehende Reduktion entstanden — riecht. Es kann aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 150—151°.

0,1049 g Sbst.: 0,2044 g CO_2, 0,0860 g H_2O
0,1183 g Sbst.: 18,1 ccm N (21°, 743 mm)
$C_7H_{14}O_2N_2$ Ber.: C 53,12 H 8,92 N 17,72
Gef.: 53,15 9,11 17,37.

Die Ausbeuten, die ich bei verschiedenen Versuchen erhielt, schwankten in den immerhin weiten Grenzen von 30—50 % der Theorie; als das Günstigste erwies es sich, die Natriumsalzlösung tropfenweise ganz langsam zu der stark gekühlten Zinnchlorürlösung unter Rühren zuzusetzen und auch bei der Neutralisation jede Erwärmung zu vermeiden, und ferner nicht mehr als 5—10 g Dinitroverbindung auf einmal zu reduzieren, da sonst bei der längeren Dauer der Operation die durch Verseifung entstehenden Verluste zu groß wurden. Die unter diesen Bedingungen erzielten Ausbeuten betragen 40 % und mehr

Tetrahydro-benzaldehyd



Als das Oxim mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht wurde, machte sich schon nach wenigen Minuten ein Geruch ähnlich dem des Benzaldehyds bemerkbar. Es wurde weiter erhitzt, bis alles Oxim verschwunden war, und darauf Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Dabei verflüchtigt sich ein Produkt aldehydischer Natur, während ein zähes stickstofffreies

Oel zurückbleibt. Der flüchtige Aldehyd geht leicht an Semicarbazid und bildet ein festes Semicarbazon, mit dessen Hilfe der Aldehyd erkannt werden konnte.

Wallach[1]) hat nämlich, wie schon früher erwähnt, auf ganz anderem Wege den Tetrahydro-benzaldehyd erhalten und durch sein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 213° charakterisiert.

Das von mir erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 211 bis 212°, und die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung; es ist demnach als identisch mit dem von Wallach dargestellten Körper anzusehen.

0,1145 g Sbst.: 0,2398 g CO_2, 0,0809 g H_2O
0,0952 g Sbst.: 20,6 ccm N (22°, 756 mm)
$C_8H_{13}ON_3$ Ber.: C 57,44 H 7,84 N 25,15
Gef.: 57,12 7,85 24,91.

Aus 2,7 g Oxim wurden 0,3 g Semicarbazon erhalten, entsprechend einer Ausbeute von rund 10 %.

Pimelinaldehyd $CHO.(CH_2)_5.CHO$.

Man suspendiert das feingepulverte Oxim in der 4fachen Menge Wasser, kühlt bis zur beginnenden Eisbildung ab und leitet einen nicht zu starken Strom von salpetriger Säure, — die aus festem Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelt wurde, — bis zur Lösung des Oxims und Aufhören der Stickoxydulentwicklung ein. Ein allzu langes Einleiten ist nicht ratsam, da der gebildete Aldehyd leicht von der überschüssigen salpetrigen Säure weiter oxydiert wird — wie es Harries beim Succinaldehyd beobachtet hat. Die klare, gelbgrün gefärbte Lösung wird in der Kälte mit frisch gefälltem Calciumkarbonat neutralisiert, nach kurzem Stehen filtriert und das Filter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Die Lösung besitzt einen scharfen, aber nicht unangenehmen Geruch und reagiert schnell mit Phenylhydrazin u. s. w.

[1]) A. 347, 337 [1906].

Zur Isolierung des Aldehyds wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit alkoholfreiem Aether sechsmal ausgezogen. Der ätherische Extrakt wurde mit Kaliumkarbonat mehrere Stunden getrocknet, und der Aether bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestilliert. Ein schwach gefärbtes Oel von intensivem Geruch blieb zurück, das beim weiteren Destillieren den Pimelinaldehyd ohne jeden weiteren Vorlauf als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 110—112° (13 mm) lieferte. Einige Tropfen des reinen Aldehyds gingen noch bis 130° über, und im Destillierkolben blieb in ziemlich beträchtlicher Menge ein zähes Oel zurück, das beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte. Der so gewonnene Pimelinaldehyd ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit und löst sich spielend leicht in Aether und Alkohol, nicht so leicht in Wasser:

0,1380 g Sbst.: 0,3316 g CO_2 0,1166 g H_2O
$C_7H_{12}O_2$ Ber.: C 65,62 H 9,38
Gef.: 65,54 9,45.

Sein spez. Gewicht wurde, unmittelbar nach der Destillation gemessen, zu $d_4^{20} = 0{,}9895$ gefunden, bei einer nach 3 Tagen wiederholten Messung wurde ein etwas größerer Wert erhalten: 1,0375. Die Ausbeute betrug aus je 6 g Oxim 1 g, d. s. 21%; bei Anwendung größerer Mengen, wo die kleinen unvermeidlichen Verluste weniger ins Gewicht fallen, dürfte sie sich voraussichtlich etwas erhöhen.

Der reine Pimelinaldehyd reduziert mit Leichtigkeit Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Er besitzt einen scharfen, aber nicht unangenehmen Geruch, der bedeutend schwächer ist als der seiner niederen Homologen.

Mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin reagiert er schnell, die beiden Hydrazone fallen aber in öliger Form aus und zeigen gar keine Tendenz zum Festwerden.

Ein besseres Resultat wurde mit dem von J. v. Braun schon öfters zum Nachweis von Aldehyden benutzten Diphenylmethan-dimethyldihydrazin:

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2 \end{cases}$$

erzielt. Setzt man zu der essigsauren Lösung dieses Hydrazins den Aldehyd in wässeriger Lösung hinzu, so fällt das Kondensationsprodukt zunächst zwar als Oel aus, wird aber bald fest, wenn man nach Abgießen der wässerigen Lösung mit etwas Alkohol stehen läßt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es auch bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich ist, erhält man das Hydrazon als gelbliches Kristallpulver, das unterhalb von 90° zu sintern beginnt und bei 96—97° schmilzt:

0,0863 g Sbst.: 12,1 ccm N (19°, 760 mm)

$C_{22}H_{28}N_4$ Ber.: N 16,09 Gef.: N 16,39.

Das Di-semicarbazon.

$H_2NCONH \cdot N : CH \cdot (CH_2)_5 CH : N \cdot NHCONH_2$ entsteht ziemlich schnell beim Durchschütteln einer konzentrierten Lösung von Semicarbazidsalz und essigsaurem Natrium mit dem reinen Pimelinaldehyd. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst es sich sehr leicht, und nur aus Wasser kann es umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 183°.

0,0842 g Sbst.: 25,4 ccm N (19°, 755 mm)

$C_9H_{18}O_2N_6$ Ber.: N 34,71. Gef.: N 35,03.

Als die ursprüngliche, ziemlich verdünnte Lösung des Aldehyds, wie sie nach der Neutralisation mit Calciumkarbonat erhalten wird, mit Semicarbazid versetzt wurde, verschwand der Aldehydgeruch nur ganz allmählich, und erst nach mehreren Tagen schied sich das Semicarbazon ab und erwies sich nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem aus dem reinen Aldehyd erhaltenen Produkte: ein Beweis für die Beständigkeit des Pimelinaldehyds bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren.

III. Teil.

Im Anschluß an die Synthese der Nono- und Undekamethylenverbindungen und an die Darstellung des Pimelinaldehyds wurden mit aliphatischen Dihalogenkörpern Versuche angestellt:

1. über den Austausch von einem Bromatom in Dibromiden durch einen organischen Säurerest;
2. über die Möglichkeit gewisser, bis jetzt noch nicht untersuchter Ringschließungen.

I. Bromalkyl-Benzoesäure-Ester.

Wenn man in einem Dibromid mit nur einem Bromatom eine Umsetzung vornehmen und dabei das andere ungestört lassen will, so gilt es, dieses letztere zu schützen bezw. statt des Broms eine andere Gruppe einzuführen, die sich bequem rückwärts in Halogen umwandeln läßt. Zu diesem Zwecke wurden bisher Alkohol- resp. Phenolreste, z. B.: CH_3O-, C_2H_5O-, $C_5H_{11}O$-, C_6H_5O- benutzt. Nun besitzt aber die Einführung aliphatischer Alkoholradikale den Nachteil, daß leicht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auch das zweite Bromatom angegriffen wird und die Umsetzung oft nur zum kleinen Teile einseitig verläuft:

$$Br(CH_2)_x Br + RONa = Br(CH_2)_x OR + NaBr \quad I.$$
$$Br(CH_2)_x Br + 2\ RONa = RO \,.\, (CH_2)_x OR + 2\ NaBr \quad II.$$

Ihr Vorteil andrerseits ist der, daß in einer späteren Phase der vorübergehend eingeführte Alkoholrest leicht wieder durch Halogen ersetzt werden kann. Phenole dagegen liefern zwar die gebromten Aether, $C_6H_5O\,.\,(CH_2)_x Br$, in größerer Ausbeute, andererseits ist aber der aromatische Rest weit schwieriger wieder abzuspalten; ja in einzelnen Fällen gelingt die Abspaltung überhaupt

nicht ohne weitgehende Zertrümmerung des ganzen Moleküls.[1])

Mit Hilfe solcher phenoxylierter oder alkoxylierter, im Molekül noch Halogen enthaltender Aether sind eine Reihe von Synthesen durchgeführt worden, z. B. die Darstellung von Dibrombutan aus Amyloxy-Trimethylenbromid von Hamonet, die schon im ersten Teil erwähnt ist, ferner die Gewinnung der Dihalogenverbindungen der Okto-, Deka-, Dodeka-Methylenreihe aus Phenoxybutyl-, Phenoxyaml- und Phenoxyhexyljodid; und um noch auf ein drittes Beispiel hinzuweisen, die Synthese des d-Chlorbutylamins[2]), die von Gabriel aus Phenoxy-Trimethylenjodid durch Kondensation mit Cyankalium, Reduktion des Nitrils zum Amin und Abspaltung des Phenols durch Salzsäure durchgeführt wurde.

Es war nun zu erwarten, daß, sobald es gelingen würde, das Halogenatom — statt gegen solche ätherartig gebundene Gruppen — gegen Säurereste, R.CO.O-, auszutauschen, man zu Stoffen $RCO.O(CH_2)_x.Br$ kommen müßte, bei denen die rückwärtige Eliminierung des eingeführten Restes sehr leicht vonstatten gehen würde; diese könnte man dann, wenn nicht bei allen, so doch bei den meisten Synthesen benützen, die man mit Halogenäthern unternehmen kann.

Wie ich nun feststellen konnte, gelingt ein solcher einseitiger Austausch von Halogen gegen einen Säurerest recht glatt. Man braucht zu dem Zwecke nur das betreffende Dihalogenid — und zwar nimmt man am besten Dibromid — mit etwas weniger als der nach der Gleichung I berechneten Menge des Natriumsalzes der Säure ohne Lösungsmittel zu erhitzen. Die Dauer des Erhitzens und die Temperatur schwanken ein wenig je nach der Natur der Halogenverbindung und der organischen Säuren. Ich fand es nach einigen Vorversuchen am zweckmässigsten, mit Natriumbenzoat zu arbeiten,

---

[1]) s. A. Schmatloch, Diss. pag. 36, Breslau 1913.

[2]) B. 24, 3231 [1891].

mit dem, einer Privatmitteilung von Prof. v. Braun zufolge, schon früher im Laboratorium der Fabrik E. Merck in Darmstadt einige analoge Versuche angestellt worden sind. Neben dem einseitigen Austausch von Halogen gegen den Benzoësäurerest

$C_6H_5CO_2Na + Br(CH_2)_x\,Br = C_6H_5COO(CH_2)_x\,Br + NaBr$

findet natürlich stets (wie auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Phenolat) auch ein beiderseitiger Ersatz statt.

$2\,C_6H_5CO_2Na + Br(CH_2)_x\,Br = C_6H_5CO_2(CH_2)_x\,CO_2C_6H_5 + 2\,NaBr.$

Bei meinen Versuchen, die die 4 Dibromide Aethylen-, Trimethylen-, Pentamethylen- und Heptamethylenbromid zum Gegenstande hatten, konnte ich feststellen, dass die Entfernung der Bromatome im Molekül von ausschlaggebender Bedeutung für das Ueberwiegen der einen oder der anderen Reaktion ist: Aethylenbromid gab gar keinen einseitig gebromten Ester, Trimethylenbromid den Brompropyl-Benzoësäure-ester in einer Ausbeute von zirka 30 %, Pentamethylenbromid die analoge Verbindung mit 60 % und Heptamethylenbromid mit 70 % Ausbeute. Ich glaube, diese Erscheinung in Zusammenhang bringen zu können mit der von J. v. Braun in den letzten Jahren an verschiedenen Beispielen studierten Tatsache, daß 2 Atome (oder Atomgruppen) irgendwelcher Art sich um so weniger gegenseitig beeinflussen, um so selbständiger reagieren, je weiter sie im Molekül von einander entfernt sind: so nimmt z. B., um wenigstens auf ein Beispiel hinzuweisen, die Spaltung der Bisimidchloride, $C_6H_5C(Cl):N(CH_2)_x.N:C(Cl)C_6H_5$, erst dann einen glatten Verlauf, wenn x mindestens gleich 4 ist.

Die Umsetzungen der gebromten Benzoësäure-ester, die, wie erwähnt, sehr mannigfacher Art sein dürften, habe ich nicht näher untersucht; ich habe nur festgestellt, daß die Verbindungen sehr leicht verseifbar sind. Zunächst entstehen dabei zweifellos gebromte Alkohole, die sich dann, wie ich am 5-Bromamylbenzoat fand, leicht weiter intramolekular verändern, unter Bildung

von leicht flüchtigen, bromfreien Verbindungen, wohl der Oxyde: Ist doch schon von Reboul[1]) beobachtet worden, daß Chlorpropylalkohol, $Cl(CH_2)_3OH$, mit Sodalösung unter Salzsäureaustritt ein Polymerisationsprodukt des Propylenoxydes gibt.

Experimentelles.

3-Brompropylbenzoësäureester, $Br(CH_2)_3OCOC_6H_5$.

100 g Trimethylenbromid (v. Kahlbaum) wurden mit 35 g Natriumbenzoat am Rückflußkühler im Oelbad 10 Stunden lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Temperatur des Oelbades mußte dazu auf zirka 200° gehalten werden. Um eine gute Durchmischung des Kolbeninhalts zu erzielen, wurde häufig umgeschüttelt. Die am Anfang helle zähe Masse färbte sich im Laufe der Zeit gelb und wurde gegen Ende der Redaktionsdauer allmählich dünnflüssiger. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 60—90°, 2. 160—190°, 3. 240° bis 255° (15 mm).

Die Fraktion 1. enthält das wiedergewonnene überschüssige Trimethylenbromid.

Die Fraktion 2. besteht aus dem gesuchten gebromten Ester und geht bei abermaliger Destillation nach geringem Vorlauf unter 14 mm Druck bei 162—164° über.

0,1354 g Sbst.: 0,2465 g CO_2, 0,0593 g H_2O
0,1325 g Sbst.: 0,1019 g AgBr

$C_{10}H_{11}O_2Br$	Ber.:	C 49,38	H 4,56	Br 32,89
	Gef.:	49,65	4,87	32,73.

[1]) Ann. chem. phys. [5], 14, 495 [1878].

Das 3-Brompropylbenzoat stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar und entsteht in einer Ausbeute von 32 % (19 g) bezogen auf das benzoesaure Natrium.[1])

Die Fraktion 3. erstarrte schnell zu einer weißen Krystallmasse, wurde auf Ton abgepreßt und schmolz dann bei 57°. Es ist der Diester, der durch Einwirkung des Natriumbenzoats auf beide Bromatome entstanden ist. Die Ausbeute beträgt rund 50 % (17,5 g).

0,1361 g Sbst.: 0,3572 g CO_2, 0,0742 H_2O

$C_{17}H_{16}O_4$ Ber.: C 71,80 H 5,68

Gef.: 71,58 6,06.

Dieselbe Verbindung ist schon von Reboul (Schmelzpunkt 53°) und von Gabriel (Schmelzpunkt 57,5°) erhalten worden.

3-Jodpropylbenzoat, $J.(CH_2)_3OCOC_6H_5$.

Der gebromte Ester wurde mit der doppelt berechneten Menge Jodnatrium in alkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das abgeschiedene Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung von Alkohol mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Soda entfärbt und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging nach einem Vorlauf von 130—170° das reine Jodpropylbenzoat unter 12 mm Druck bei 175—178° über. Ausbeute 75 %.

0,1579 g Sbst.: 0,1269 g AgJ.

$C_{10}H_{11}O_2J$ Ber.: J 43,77, Gef.: J 43,64.

Der Vorlauf enthielt neben zurückgewonnenem gebromten Ester einen niedriger siedenden Bestandteil von angenehmen Geruch, der aber nicht isoliert werden konnte, wahrscheinlich den Alkohol $J(CH_2)_3OH$.

Offenbar findet beim Kochen mit Aethylalkohol in geringem Umfang eine Verdrängung des großen Restes $Br(CH_2)_3$ durch den kleinen C_2H_5 statt.

[1]) Bromaethylbenzoesäureester, $Br(CH_2)_2OCOC_6H_5$, konnte unter den analogen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge gefasst werden. Als einziges Reaktionsprodukt bildete sich das bei 73—74° schmelzende Aethylendibenzoat, das schon von Gabriel und Th. Heymann beschrieben worden ist. (B. 23, 2498 [1890]).

5-Bromamylbenzoat, $Br(CH_2)_5OCOC_6H_5$.

50 g Dibrompentan und 15 g Natriumbenzoat wurden im offenen Kolben unter Turbinieren auf 200—210° im Oelbade erhitzt; die anfangs helle, leicht bewegliche Masse wurde allmählich zäher, nahm dann eine dunklere Farbe an und wurde gegen Ende der Reaktionsdauer (3 Stunden) wieder leichtflüssiger. Die Aufarbeitung des Kolbeninhalts geschah genau so, wie beim Brompropylbenzoat angegeben ist. Bei der Destillation ging das überschüssige Dibrompentan bei 110—130° (18 mm) über und nach einer kleinen Zwischenfraktion folgte der gebromte Ester bei 180—210°, einen nur geringen Rückstand hinterlassend. Bei nochmaliger Fraktionierung ging der Ester ohne erheblichen Vorlauf bei 188—190° (12 mm) konstant über.

Der Einfluß der Temperatur auf diese Reaktion ist sehr groß. Als zuerst bei 160° gearbeitet wurde, erhielt ich unter sonst genau gleichen Bedingungen nur 2 g Ester, bei 190—200° belief sich die Menge schon auf 10 g, bei 200—210° betrug sie 17 g, d. h. 61 %. Geht man noch höher mit der Temperatur, bis zum Siedepunkt des Dibrompentans (230°), so findet in sehr erheblichem Maße Verharzung statt.

0,1378 g Sbst.: 0,0953 g AgBr
$C_{11}H_{15}O_2Br$ Ber.: 29,52, Gef.: 29,44.

Der Rückstand dürfte den Diester enthalten; doch mußte von seiner Gewinnung abgesehen werden, da die Menge zur Destillation zu gering und eine Krystallisation auf keine Weise zu erzielen war.

Um den Alkohol, $Br(CH_2)_5OH$, zu fassen, wurden 15 g Ester mit 1½ Mol 10 %iger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und Aethylalkohol bis zur Lösung des Oeles zugegeben. Nach 3 Stunden wurde mit viel Wasser verdünnt, die geringe Oelschicht ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde im Vakuum rektifiziert. Bei 100—110° gingen wenige Tropfen über, dann stieg

das Thermometer schnell auf 190° und es destillierte noch 1 g unveränderter Ester über. Der Aether zeigte einen merkwürdigen scharfen Geruch, wahrscheinlich vom Pentamethylenoxyd herrührend, das ja schon bei 74° siedet. In der verwendeten Natronlauge war Benzoësäure und Brom nachweisbar. Praktischen Wert dürfte diese Bildung von Pentamethylenoxyd nicht besitzen, da es ziemlich leicht aus Dichlor- oder Dibrompentan direkt erhalten werden kann.

7-Bromheptylbenzoat, $Br(CH_2)_7OCOC_6H_5$.

Die Umsetzung von Dibromheptan und benzoësaurem Natrium verläuft ebenso wie die vorher beschriebene von Dibrompentan und Natriumbenzoat.

Nachdem bei 12 mm Druck das überschüssige Dibromheptan bei 140—180° weggesiedet ist, geht der in der Ueberschrift genannte Ester bei 200—240° über. Der sehr geringe Rückstand, ein dunkles zähes Oel, wurde nicht fest.

Der gebromte Ester geht bei nochmaliger Fraktionierung bei 205—210° (11 mm) über und erweist sich bei der Analyse als rein. Ausbeute: 72 %.

0,1042 g Sbst.: 0,2161 g CO_2, 0,0623 g H_2O

0,1712 g Sbst.: 0,1071 g AgBr.

$C_1\ H_{19}O_2Br$ Ber.: C 56,17 H 6,40 Br 26,72

Gef.: 56,56 6,64 26,62.

Durch Kochen mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung geht dieser Ester in einer Ausbeute von 50 % über in das 7-Jodheptylbenzoat.

Nach einem Vorlauf von 160° an siedet der Körper bei 220—224°.

0,2085 g Sbst.: 0,1423 g AgJ

$C_{14}\ H_{19}O_2J$ Ber.: J 36,67, Gef.: 36,89.

Er ist schwach gelb gefärbt, gänzlich geruchlos, und erstarrt in Eis auch nach längerer Zeit noch nicht. Der Vorlauf enthält neben dem gebromten Ester wohl auch noch etwas von dem entsprechenden Alkohol, $J(CH_2)_7OH$, wenigstens deutet sein Geruch darauf hin.

Anhang.

Einwirkung von Chlorphosphor auf Ester der Benzoësäure.

Läßt man Salzsäure auf die gebromten Ester einwirken, so tritt wohl der Benzoylrest aus, es findet aber auch zum Teil ein Ersatz des Broms gegen Chlor statt, so dass es nicht möglich ist, auf diesem Wege zu den reinen Chlorobromiden, $Cl(CH_2)_x Br$, zu gelangen, Verbindungen, die zu manchen Synthesen vorteilhaft verwendet werden könnten und von denen bisher nur das Trimethylenchlorobromid bekannt ist.

In der Hoffnung, daß vielleicht die Einwirkung von Chlorphosphor zum gewünschten Ziele führen könnte, unternahm ich einige, allerdings nur ganz allgemein orientierende Versuche in dieser Richtung.

Ueber die Einwirkung von PCl_5 auf Ester ist nicht allzuviel bekannt. Nur A. Michael[1]) hat die Reaktion bei einer Anzahl von Estern aliphatischer Säuren studiert und dabei gefunden, daß eine Reaktion meistens eher an den Wasserstoffatomen der α-CH_2-Gruppe Platz greift:

$$R CH_2 CO_2 R + PCl_5 \longrightarrow R C(Cl)_2 CO_2 R;$$

daß aber auch teilweise der Alkohol in irgend einer Form abgespalten wird. Bei der Untersuchung von Benzoësäureäthylester aber fand er als Spaltungsstücke Aethylchlorid und Benzoylchlorid. Ich hoffte daher, daß, ähnlich wie bei den Säureamiden, wo die Einwirkung von Chlorphosphor nur dann den an Stickstoff gebundenen Rest nicht tiefgreifend verändert, wenn der Säurerest aromatischer Natur ist, auch die Ester der Benzoësäure mit PCl_5 im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5CO_2R + PCl_5 = C_6H_5COCl + R \cdot Cl + POCl_3$$

reagieren würden.

Vorversuche in dieser Richtung führte ich aus mit dem Benzylbenzoësäureester, $C_6H_5CH_2 \cdot OCOC_6H_5$, der Benzylchlorid und Benzoylchlorid liefern mußte. Er

[1]) Amer. Chem. Journ. 9, 205.

reagiert in der Kälte mit Chlorphosphor gar nicht, und auch in der Hitze tritt erst ganz allmählich die Umsetzung ein. Nach mehrstündigem Erwärmen (3—8 Stunden bei verschiedenen Versuchen) auf zirka 140° wurde abdestilliert, wobei ein sehr erheblicher, stark verharzter Rückstand im Kolben zurückblieb. Das Destillat wurde in der üblichen Weise in Wasser gegossen, zwecks Zerstörung des Phosphoroxychlorides noch kurze Zeit erwärmt und das Benzylchlorid isoliert. Die Ausbeuten betrugen trotz mehrfacher Variation der Versuche nie mehr als 30—40 %. Außer Benzylchlorid und etwas unverändertem Ausgangsprodukt wurden andere Stoffe nicht gefaßt.

Von den gebromten Estern wählte ich zu den analogen Versuchen den Bromamylester. Die Einwirkung des Chlorphosphors verlief ebenso träge, und als nach 6—8 Stunden abdestilliert und die Reaktionsmasse aufgearbeitet wurde, zeigte sich, daß nur wenig von dem erwarteten Körper gebildet war, unveränderter Ester dagegen in größerer Menge zurückgewonnen wurde. Der Geruch des Destillates, das bei 80—100° überging, war ein ganz anderer als der des Dichlor- oder des Dibrompentans, doch mußte von einer Analyse abgesehen werden, da nur einige wenige Tropfen dieses Stoffes erhalten wurden. Ich halte es aber nicht für ausgeschlossen, daß unter anderen Versuchsbedingungen das Resultat günstiger ausfällt.

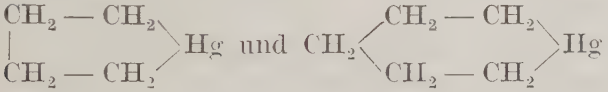
II. Ueber einige Ringschlußversuche mit Dihalogenverbindungen.

Dihalogenverbindungen lassen sich mit Stoffen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzen, so vor allem mit Malonester und Acetessigester, häufig in der Weise kondensieren, daß cyklische Produkte entstehen. Mit dem Studium dieser Erscheinungen hat sich namentlich Perkin befaßt und festgestellt, daß bei Dihalogenverbindungen, welche die Möglichkeit zur Bil-

dung von 3-, 5- und 6-Ringen bieten, diese Ringbildung in großem Maße eintritt. Auch Cyklobutanderivate hat Perkin auf diesem Wege herstellen können und sogar die Entstehung eines 7-Ringschlusses beim Hexamethylenbromid und Malonester beobachtet.

Ebenso vereinigen sich die Dihalogenkörper mit stickstoffhaltigen Substanzen zu heterocyklischen Ringen, und wie vor einigen Jahren von Braun[1]) gezeigt hat, mit Schwefelkalium zum Tetrahydrothiophen bezw. seinem Ringhomologen.

Im Anschluß an diese Beobachtungen versuchte ich nun, Quecksilber, das sich ja mit Monojodiden unter Bildung von Quecksilberalkylen, $Hg\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$, leicht vereinigt, als Ringglied einzuführen. Da erfahrungsgemäß 5- und 6-Ringe am leichtesten gebildet werden, wandte ich Dijodbutan und Dijodpentan an, die die entsprechenden Hg-Verbindungen



liefern sollten. Ich bediente mich bei diesen Versuchen des alten Frankland[2])schen Verfahrens in der Modifikation, die Marquardt[3]) angegeben hat: Behandlung von Jodid bei Gegenwart von Essig ester mit verdünntem (0,20—0,25 %ig) Quecksilberamalgam.

16 g Dijodpentan und 5 g Essigester wurden mit 1800 g Quecksilber, in dem 4,6 g Natrium (die doppelt berechnete Menge) gelöst waren, im trockenen Scheidetrichter durchgeschüttelt. Die Reaktion trat unter starker Erwärmung ein. Nach Abkühlen der Masse wurde Wasser und Aether zugesetzt, die drei Schichten kräftig durcheinander geschüttelt und dann die beiden

---

[1]) B. 43, 545 [1910].
[2]) Ann. 130, 122.
[3]) B. 21, 2037.

unteren abgelassen; die Aetherschicht, die die gesuchte Hg-Verbindung enthielt, wurde dann nach mehrmaligem Auswaschen getrocknet. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieb ein geringer, schwach jodhaltiger Rückstand von dem charakteristischen süßlichen Geruch der Quecksilberalkyle, der im Vakuum zu fraktionieren versucht wurde. Von 120—180° ging ungefähr der 4. Teil des Kolbeninhalts über, dann trat schon Zersetzung ein unter Abscheidung von Hg. Das Destillat enthielt organisch gebundenes Hg, aber, wie eine Bestimmung (analog der Cariusschen S-Bestimmung ausgeführt) ergab, in viel zu geringer Menge.

Ber.: Hg 74,07, Gef.: Hg 50,05.

Ebenso war das spez. Gewicht für eine reine Hg-Verbindung viel zu gering: d = 1,1687.

Mit Jod reagieren Quecksilberalkyle in der Weise, daß eine Verbindung J.Hg.R entsteht. Eine cyklische Hg-Verbindung hätte also J.Hg.$(CH_2)_5$.J liefern müssen.

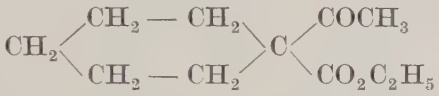
Als zu der ätherischen Lösung des Destillates Jod in geringen Portionen zugesetzt wurde, verschwand die Färbung nach kurzer Zeit und beim Verdunsten des Aethers blieb neben etwas rotem HgJ_2 ein weißliches Krystallpulver zurück, die Anlagerungsverbindung des Quecksilberalkyls. Ihre Menge war sehr gering. Sie wurde auf Ton abgepreßt und zeigte den Schmelzpunkt 98°. Sie zersetzte sich ziemlich schnell an der Luft.

Dijodbutan und Quecksilberamalgam reagierten in analoger Weise; im Vakuum ging von 105—170° nur ein geringer Bruchteil des Rohproduktes über, dann begannen Zersetzungserscheinungen aufzutreten. Der Rückstand war aber hier nur wenig zersetzt und wurde nach Aufnehmen in Aether wie oben mit Jod behandelt, ebenso das Destillat. Beide Teile lieferten Additionsprodukte in geringer Menge, so daß ich auf eine Reinigung verzichten mußte. Die beiden Produkte zeigten verschiedenen Schmelzpunkt. Das erste zersetzte sich,

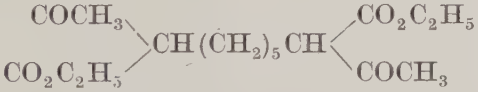
ohne eigentlich zu schmelzen, unter HgJ_2abscheidung oberhalb 200°, das andere schmolz bei 85—88°.

Ein sicheres Resultat habe ich also nicht erhalten, vor allen Dingen keine Analysenzahlen. Das eine ergibt sich jedenfalls, daß so einfache Verhältnisse, wie bei der Reaktion mit Schwefelverbindungen, hier nicht vorliegen.

Zum Schluß sei noch ein Ringschlußversuch beschrieben, der die Darstellung eines 8-Ringes aus Dibromheptan und Acetessigester bezweckte. Perkin hat, wie erwähnt, früher ähnliche Ringschlüsse bei Verbindungen von geringerer Anzahl von Gliedern erzielt, und im Jahre 1907 hat J. v. Braun gezeigt, daß Dibrompentan und Acetessigester in der Weise reagieren, daß zu reichlich $^2/_3$ der Ringester



und nur zu $^1/_3$ der Diester



entsteht.

1,8 g Natrium wurden in 20 ccm abs. Alkohol gelöst, zu der kalten Lösung 10,1 g frisch destillierter Acetessigester und 10 g Dibromheptan zugegeben und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 9stündigem Kochen war die Reaktion gegen Lackmus nur noch schwach alkalisch. Daher wurden der Alkohol und leicht flüchtige Produkte mit Wasserdampf übergetrieben und das zurückbleibende Oel mit Aether aufgenommen. Das Destillat enthielt nur Acetessigester und nicht in Reaktion getretenes Dibromheptan.

Beim Abdampfen des Aethers blieb ein gelbliches, schwach halogenhaltiges Oel zurück. Beim Versuch, durch Destillation das Reaktionsprodukt zu reinigen, trat Zersetzung ein; daher wurde von der Isolierung des Esters abgesehen und das Rohprodukt direkt verseift.

Der Ester wurde mit 4 Mol reinem Kaliumhydroxyd, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, versetzt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten löste sich das Oel glatt auf und nach 15—20 Minuten trübte sich diese Lösung unter Abscheiden eines schnell erstarrenden zähen Oeles. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde angesäuert noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Das feste Keton wurde abfiltriert, zur Entfernung unverseifter Produkte auf Ton abgepreßt und schließlich aus Aether-Ligroin umkrystallisiert. Der Körper schmolz dann bei 72° und zeigte die Zusammensetzung des Dimethyl-Nonomethylendiketons, $CH_3CO(CH_2)_9COCH_3$.

0,1105 g Sbst.: 0,2974 g CO_2, 0,1116 g H_2O
$C_{13}H_{24}O_2$ Ber.: C 73,52 H 11,40
Gef.: 73,40 11,22.

Das Semicarbazon wurde in der gewöhnlichen Weise erhalten, indem das Keton mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid unter Zusatz von Natriumacetat geschüttelt wurde. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 183—184°.

0,1148 g Sbst.: 25,4 ccm N (20°, 767 mm)
$C_{15}H_{30}O_2N_6$ Ber.: N 25,76, Gef.: N 26,01.

Ein Monoketon konnte nicht aufgefunden werden.

Aus den alkalischen Produkten wurde durch Ansäuern eine Säure ausgefällt, die, auf Ton abgepreßt, bei 59—62° schmolz und Ketonsäure ($CH_3CO(CH_2)_9COOH$) oder Nonomethylendicarbonsäure ($CO_2H(CH_2)_9CO_2H$) sein konnte. Zur Entscheidung der Frage wurde sie mit $^1/_{100}$ n. KOH titriert.

0,0306 g Sbst. verbrauchten 16,3 ccm KOH.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht für eine einbasische Säure zu 188. Das Molekulargewicht für $CH_3CO(CH_2)_9CO_2H$ ist 214, das für $^1/_2$ $CO_2H(CH_2)_9CO_2H$ berechnet sich zu 108. Demnach liegt in dieser Sub-

stanz wohl ein Gemisch der beiden Säuren vor. Versuche zur Trennung durch fraktionierte Krystallisation konnten nicht gemacht werden, da im ganzen nur 0,06 g erhalten worden waren.

Ein cyklisches Reaktionsprodukt aus Dibromheptan und Acetessigester wurde also nicht gewonnen; offenbar ist der Widerstand gegen eine solche Ringbildung sehr groß, so daß nur Verbindungen mit offener Kette entstehen können.

Lebenslauf.

Ich, Erich Danziger, jüdischer Konfession, bin am 12. September 1889 als Sohn des Brauereibesitzers Richard Danziger zu Neustadt O/S. geboren. Von Ostern 1896 bis Ostern 1900 besuchte ich die Volksschule daselbst, danach das König-Wilhelm-Gymnasium zu Breslau, wo ich 1909 das Abiturientenexamen bestand. Darauf studierte ich Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, zuerst in München, dann in Berlin und schließlich in Breslau. Hier bestand ich im Sommersemester 1911 das chemische Verbandsexamen und am 26. Februar 1913 das Rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

v. Bayer, Biltz, v. Braun, Brunn, Buchner, E. Fischer, F. Fischer, Frech, Gabriel, Göbel, Hintze, Hofmann, Hönigswald, Houben, Koch, Königs, Löb, Lummer, Meyer, Pauly, Piloty, Röntgen, Sachs, Sackur, Weinstein.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.